# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

32. BAND

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON

**KARL SCHEEL**

ZWEIUNDDREISSIGSTER BAND

Mit 255 Textfiguren

(Ausgegeben Mai — Juni 1925)

VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1925

Unveränderter Nachdruck 1971
Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Fotodruck: Mikrokopie GmbH, 8 München 22, Bruderstraße 9

# Inhalt.


Seite

F. Hund, Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. II. Molekeln, die aus einem negativen Ion und aus Wasserstoffkernen bestehen. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1925) . . . . . 1

H. Sponer, Bemerkungen zum Serienspektrum von Blei und Zinn. (Eingegangen am 28. Februar 1925) . . . . . 19

J. Frenkel, Die Bewegung eines freien Elektrons im Felde ebener elektromagnetischer Wellen. (Eingegangen am 28. Februar 1925) . . . . . 27

E. Hulthén, Untersuchung über das Bandenspektrum des Quecksilbers. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1925) . . . . . 32

Kornel Lanczos, Über eine zeitlich periodische Welt und eine neue Behandlung des Problems der Ätherstrahlung. (Eingegangen am 3. Februar 1925) . . . . . 56

Fritz Bielz, Versuche zur direkten Messung der „mittleren freien Weglänge" von ungeladenen Silberatomen in Stickstoff. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1925) . . . . . 81

Z. Gyulai, Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1925) 103

S. Goudsmit, Über den Grundterm des Neonspektrums. (Eingegangen am 9. März 1925) . . . . . 111

R. N. Ghosh, On the Electrical Conductivity of Heated Gas. (Eingegangen am 2. Februar 1925) . . . . . 113

Hans Blumer, Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. (Vorläufige Mitteilung.) Mit zwölf Abbild. (Eingegangen am 18. Februar 1925) 119

Kornel Lanczos, Zum Problem der Ätherstrahlung in einer räumlich geschlossenen Welt. Mit vier Abbild. (Eingegangen am 26. Februar 1925) 135

A. Eucken und F. Fried, Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Simon zu unseren Arbeiten „Über die Nullpunktsentropie usw.". (Eingegangen am 2. März 1925) . . . . . 150

W. Steubing, Die kontinuierlichen Spektra der Halogene. (Eingegangen am 10. März 1925) . . . . . 159

Kornel Lanczos, Zum Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie. (Eingegangen am 14. März 1925) . . . . . 163

H. Schulz, Bemerkungen über Komplementärfarben. (Mitteilung aus der Optischen Anstalt C. P. Goerz A.-G., Berlin-Friedenau.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1925) . . . . . 173

G. H. Dieke, Bemerkungen über die Intensitäten im Viellinienspektrum des Wasserstoffs. (Eingegangen am 13. März 1925) . . . . . 180

A. Güntherschulze, Über eine Beziehung zwischen der Ablösearbeit der Elektronen und dem elektrochemischen Normalpotential. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. März 1925) . . . . . 186

E. Goldstein, Über Gaskathoden und ihre Strahlen im geschichteten Glimmlicht. Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1924) . . 190

P. Rosbaud und E. Schmid, Über Verfestigung von Einkristallen durch Legierung und Kaltreckung. Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1925) . . . . . 197

A. Predwoditeleff und N. Netschajewa, Zur Kinetik photochemischer Prozesse in Farbstoffen. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1925) . . . . . 226

S. J. Wawilow, Bemerkungen zur Arbeit von S. Valentiner und M. Rössiger: „Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung". (Eingegangen am 6. März 1925) . . . . . 236

Seite

S. Valentiner und M. Rössiger, Zu den Bemerkungen von S. J. Wawilow. (Eingegangen am 22. März 1925) . . . . . 239

Adolf Smekal, Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. (Eingegangen am 27. März 1925) . . . . . 241

E. Warburg und W. Rump, Über Ozonbildung durch stille Entladung bei kleinen Drucken. (Eingegangen am 2. April 1925) . . . . . 245

E. Warburg, Zur Theorie der chemischen Wirkung in Siemensschen Röhren. (Eingegangen am 2. April 1925) . . . . . 252

H. A. Stuart, Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz bei Quecksilberdampf. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1925) 262

Lydia Inge, N. Semenoff und Alexander Walther, Über den Durchschlag fester Isolatoren. Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1925) . . . . . 273

Annemarie Katsch, Über eine experimentelle Untersuchungsmethode der Vorgänge in Glühkathodenlampen. (Mitteilung aus dem Laboratorium der Dr. Erich F. Huth G. m. b. H. Berlin.) Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1925) . . . . . 287

G. Hertz, Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1925) . . . . . 298

W. L. Lewschin, Polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Farbstofflösungen. IV. (Versuch einer Theorie der Erscheinung.) Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1925) . . . . . 307

M. Reich und F. Fischer, Über die Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt. Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1925) . . . . . 327

Th. Sexl, Über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1925) . . . . . 333

M. A. Catalán und K. Bechert, Die Struktur des Kobaltspektrums. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1925) . . . . . 336

Erna Weber, Auswahlprinzip und Nadelstrahlung. (Eingegangen am 26. März 1925) . . . . . 370

Peter Paul Koch und Bruno Kreiss, Über die Massenänderung von Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung. Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1925) . . . . . 384

R. Tomaschek, Über die Aberration. (Eingegangen am 18. März 1925) . . 397

K. Popoff, Bemerkungen zu der Arbeit von G. Maneff: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung. (Eingegangen am 19. März 1925) . . . . . 403

A. H. Bucherer, Einwände gegen die Arbeit von G. Maneff: „Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung". (Eingegangen am 1. April 1925) . . . . . 406

B. Walter, Über die Wellenlänge und die Breite der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks. (Eingegangen am 3. April 1925) . . . . . 409

Hans Bartels, Zur Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Alkaliatomen. Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1925) . . . . . 415

J. Mattauch, Eine experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes kleiner Kugeln in Gasen. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1925) . . . . . 439

Satyendra Ray, Über den Mechanismus der Quantenbeziehung in der schwarzen Strahlung. (Eingegangen am 9. März 1925) . . . . . 473

Seite

S. Mikola, Über die permanente Polarisation der festen Dielektrika. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1925) . . . . . 476

Ingo Ebeling, Metallreflexion I und II. Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1925) . . . . . 489

Wilhelm Schütz, Die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925) 502

Ernst Reichenbächer, Welche weltgeometrischen Eigenschaften zeichnen die gequantelten Weltlinien der Elektronen im Wasserstoffatom aus? Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1925) . . . . . 505

J. Frenkel, Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1925) . . . . . 518

V. Kondratjeff, Ionisation von Salzdämpfen. II. Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925) . . . . . 535

L. Kriegesmann, Eine experimentelle Bestimmung des Energieverbrauches bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1925) . . . 542

G. Wataghin, Über die Quantenbedingungen. (Eingegangen am 6. April 1925) . . . . . 556

G. I. Pokrowski, Über die Abhängigkeit des Koeffizienten der diffusen Reflexion vom Einfallswinkel des Lichtes. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1925) . . . . . 563

A. Petrikaln, Chemilumineszenz und heteropolare Bindung. Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1925) . . . . . 569

W. J. H. Moll und H. C. Burger, Ein neues Vakuumthermoelement. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925) . . . . . 575

Ig. Tamm, Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. (Eingegangen am 2. April 1925) . . . . . 582

E. Wertheimer, Über die kinetische und elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur eines Gases. (Eingegangen am 18. April 1925) . . . . . 596

Z. A. Epstein, Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Elements von seiner Stellung im periodischen System der Elemente. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1925) . . . . . 620

W. Bothe und H. Geiger, Über das Wesen des Comptoneffekts; ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlung. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1925) . . . . . 639

K. Schaposchnikow und W. S. Fedoroff, Formelle Grundlagen der neuen Mechanik. (Eingegangen am 27. April 1925) . . . . . 664

L. S. Ornstein, Anwendung der Lichtquanten in der Elektronentheorie der Metalle. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 30. April 1925) . . . . . 673

L. S. Ornstein und H. C. Burger, Dispersion nach der Lichtquantentheorie. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) (Eingegangen am 30. April 1925) . . . . . 678

L. S. Ornstein, H. C. Burger und W. C. van Geel, Intensitäten der Komponenten im Zeemaneffekt. (Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.) Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1925) . . . . . 681

M. Polanyi und E. Schmid, Verfestigung und Entfestigung von Sn-Kristallen. Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1925) . . . . 684

G. I. Pokrowski, Über die Depolarisation des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1925) . . 713

Seite

S. J. Wawilow, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. V. (Eingegangen am 27. April 1925) . . . . . 721

J. Perez del Pulgár. Die Veränderlichkeit des Sternlichts. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1925) . . . . . 730

A. Sellerio, Zu einem Einwand gegen die axialen galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen. (Eingegangen am 20. April 1925) . . . 742

N. v. Raschevsky, Über das Verdampfen von Elektronen. (Eingegangen am 6. April 1925) . . . . . 746

Leo Szilard, Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1924) . . . . . 753

R. H. de Waard, Bemerkungen über die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1925) 789

S. Goudsmit, Über die Komplexstruktur der Spektren. (Eingegangen am 7. Mai 1925) . . . . . 794

F. Henning und W. Heuse, Grundlagen für die Verwirklichung der optischen Temperaturskale. (Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.) (Eingegangen am 9. Mai 1925) . . . . . 799

R. Mecke, Zum Aufbau der Bandenspektra. (Eingegangen am 9. Mai 1925) 823

Georg Joos, Diamagnetismus und Ionengröße. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1925) . . . . . 835

F. Twyman, Bemerkung zu einer Abhandlung von K. Butkow: Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers. (Eingegangen am 4. April 1925) . . . . . 840

W. Heisenberg, Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeemaneffekte. (Eingegangen am 10. April 1925) . . . . . 841

A. Predwoditelew, Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz. Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1925) . . . . . 861

E. Császár, Die statistische Verteilungsfunktion in der Strahlungs- und Atomwärmetheorie. (Eingegangen am 11. Mai 1925) . . . . . 872

M. Bronstein, Zur Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1925) . . . . . 881

Derselbe, Bemerkung zur Quantentheorie des Laue-Effektes. (Eingegangen am 12. Mai 1925) . . . . . 886

A. H. Bucherer, Die Mechanik und das Einsteinsche Invarianzprinzip. (Eingegangen am 13. Mai 1925) . . . . . 894

Ernst Reichenbächer, Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom bei mitbewegtem Kern. (Eingegangen am 13. Mai 1925) . . . . . 907

E. Schmid, Über Reißverfestigung und Reißerholung von Zinkkristallen. (Eingegangen am 14. Mai 1925) . . . . . 918

Hermann Senftleben, Über eine Einwirkung von Strahlung auf Gasgemische. (Eingegangen am 15. Mai 1925) . . . . . 922

G. Hertz, Die Resonanzlinien des Neons. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1925) . . . . . 933

C. W. Oseen, Über eine mögliche Erklärung der von Ingersoll entdeckten unmagnetischen Nickelschichten. (Eingegangen am 16. Mai (1925) . . 940

J. Plotnikow, Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie. (Kritische Betrachtungen.) Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1925) . . . . . 942

N. Semenoff, Über den Durchschlag fester Isolatoren. (Nachtrag.) (Eingegangen am 4. Mai 1925) . . . . . 948

Autorenregister . . . . . 949

# Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. II. Molekeln, die aus einem negativen Ion und aus Wasserstoffkernen bestehen.

Von **F. Hund** in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1925.)

Mit Hilfe der Banden der Halogenwasserstoffe wird der Potentialverlauf in den Ionen $F^-$, $Cl^-$, $Br^-$ bestimmt. Daraus werden Schlüsse gezogen auf den Potentialverlauf im $O^{--}$-, $S^{--}$-, $Se^{--}$- und $N^{---}$-Ion. Sie gestatten eine Abschätzung von Gestalt, Größe und Energie folgender Molekeln und Ionen: $H_2Cl^-$, $H_3Cl^{--}$, $HO'$, $H_2O$, $H_3O^+$, $H_2S$, $H_2Se$, $H_3N$, $NaOH$, $KOH$.

Eine vorangegangene Arbeit[1]) und diese sollen zeigen, wie weit man Gestalt und Ausmaße mehratomiger Molekeln bei konsequenter Durchführung der Vorstellung vom isotropen, polarisierbaren Ion verstehen kann. In I. wurden die möglichen Gleichgewichtslagen von Systemen untersucht, die aus einem stark polarisierbaren negativen Ion und aus zwei oder drei unpolarisierbaren positiven Ionen bestehen. Wir übernehmen das Ergebnis, daß die Kerne in solchen Molekeln ein gleichschenkliges Dreieck bzw. ein Tetraeder mit drei gleichen Seitenflächen bilden. Zur genaueren Abschätzung begnügen wir uns aber nicht mit dem dort angewandten rohen Ansatz für das Potential. Wir bestimmen vielmehr aus Dissoziationsarbeit und Bande der Halogenwasserstoffe und aus der Polarisierbarkeit der Halogenionen den Potentialverlauf in diesen Ionen. Eine geeignete Vergrößerung dieser Kraftfelder (Längen werden mit $\lambda$, Energien mit $1/\lambda$ multipliziert) liefert dann den Potentialverlauf in den Ionen $O^{--}$, $S^{--}$, $Se^{--}$ und $N^{---}$.

Die Energie einer Molekel vom Typus $H_2O$ schreiben wir in der Form:

$$\varphi = 2\,\Phi(r) + \frac{e^2}{s} + \psi(r, s),$$

wo $r$ der Abstand von $H^+$- und $O^{--}$-Ion und $s$ der Abstand der zwei H-Kerne ist. $\Phi$ ist die potentielle Energie zwischen dem $O^{--}$-Ion und einem H-Kern; $2\,\Phi(r) + \frac{e^2}{s}$ ist der Anteil der Energie, der von Zentralkräften herrührt. $\psi$ stellt keine Zentralkraft dar; das Glied kommt daher, daß

[1]) F. Hund, ZS. f. Phys. **31**, 81, 1925; im folgenden mit I. bezeichnet.

der von einem H-Kern im $O^{--}$-Ion induzierte Dipol auch auf den anderen H-Kern wirkt. Dieses Glied $\Psi$ ist (wie in I. gezeigt) die Ursache, daß die $H_2O$-Molekel und entsprechend die Molekeln anderer H-Verbindungen nicht die symmetrischste Gestalt haben, die geometrisch möglich ist. Den Ausdruck für $\Psi$ können wir nur für große $r$ und $s$ hinschreiben; für kleinere $r$ und $s$ werden wir auf einen Ansatz geführt werden, der im einzelnen sicher unrichtig ist, aber die Stärke der Abhängigkeit von $r$ und $s$ ungefähr wiedergibt. Da $\Psi$ nur einen kleinen Anteil der Gesamtenergie liefert, mag diese Näherung genügen. Sie spielt eine ähnliche Rolle wie das Glied $\frac{b}{r^n}$ in der Energie zwischen zwei edelgasähnlichen Ionen.

In den Ausdruck für $\Psi$ geht noch eine unbekannte Konstante ein. Diese und die andere Konstante $\lambda$ bestimmen wir so, daß wir beim $H_2O$ die richtigen Ausmaße erhalten.

Die Überlegungen werden die Dreiecksgestalt der Molekeln vom $H_2O$-Typus und die Tetraedergestalt der Molekeln vom $H_3N$-Typus sicherstellen. Die z. B. von Eucken[1]) vertretene Auffassung, daß $H_2O$ bei tiefen Temperaturen einen Stab bildet, der bei höheren Temperaturen (infolge der Zentrifugalkräfte bei Rotation) zu einem Dreieck einknickt, ist danach nicht mehr haltbar.

## 1. Potentialverlauf in negativen edelgasähnlichen Ionen.

a) Potentialverlauf in den Halogenionen. Das Potential im Innern und in der Umgebung eines Halogenions ist an zwei Stellen bekannt. Die Dissoziationsarbeit der Halogenwasserstoffmolekel gibt den Wert des Potentials in der Gleichgewichtslage des H-Kernes; aus den Konstanten der Banden kann die zweite bis vierte Ableitung des Potentials an dieser Stelle berechnet werden. Andererseits liefert die Polarisierbarkeit $\alpha$ des Halogenions den Verlauf des Potentials in großem Abstand. Schreibt man nach Kratzer[2]) die Schwingungsterme der ultraroten Banden in der Form

$$W_n = h n \nu_0 (1 - n x) \tag{1}$$

und die Rotationsterme in der Form

$$W_{nm} = W_n - h m^2 a_n + \frac{h^2 m^2}{8 \pi^2 A} + \cdots, \tag{2}$$

[1]) A. Eucken, ZS. f. phys. Chem. **100**, 159, 1922; vgl. bes. S. 169.
[2]) A. Kratzer, ZS. f. Phys. **3**, 289, 1920, Gleichungen (12) und (13a).

so sind [1]):

$$\left.\begin{aligned} \varphi_0'' &= (2\pi\nu_0)^2\mu, \\ \varphi_0''' &= -\frac{\varphi_0''}{r_0}\left(3_1 + \frac{16\pi^3\sqrt{\mu^3}\sqrt{\varphi_0''}\,r_0^4}{h^2}\,a_1\right), \\ \varphi_0^{(4)} &= \frac{5}{3}\frac{\varphi_0'''^2}{\varphi_0''} - \frac{16\pi\sqrt{\mu}\sqrt{\varphi_0''^3}}{h}\,x \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

die Ableitungen des Potentials in der Gleichgewichtslage $r = r_0$. Dabei ist

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

und $m_1$ und $m_2$ die Massen der beiden Kerne. In der Umgebung der Gleichgewichtslage ist dann

$$\varphi = \varphi_0 + \frac{1}{2}\varphi_0''(r-r_0)^2 + \frac{1}{3!}\varphi_0'''(r-r_0)^3 + \frac{1}{4!}\varphi_0^{(4)}(r-r_0)^4 \quad (4)$$

und für große $r$

$$\varphi = -\frac{e^2}{r} - \frac{\alpha e^2}{2r^4}. \quad (5)$$

Bis zu welchem $r$ die letztere Darstellung noch hinreichend genau ist, läßt sich nicht ohne weiteres angeben. Die folgende Berechnung wird jedoch zeigen, daß die Funktionen (4) und (5) sich auffallend gut aneinander anschließen, so daß über den Verlauf des Potentials von einem $r$ etwas unterhalb $r_0$ ab bis zu $r = \infty$ nur kleine Unsicherheit bestehen kann. Daraus kann man schließen, daß die Darstellung (5) des Potentials bis dicht an den Rumpfrand heran brauchbar ist.

Die Dissoziationsenergien von HCl und HBr hat Knipping [2]) nach der Elektronenstoßmethode gemessen. Sie betragen 13,7 und 13,1 Volt oder 316 und 302 kcal/Mol [3]). Für HF folgt aus zwei bekannten Kreisprozessen [4]):

$$-\varphi_0 = U_{HF} = Q_{HF} + U_{NaF} - Q_{NaF} + D_H + J_H - S_{Na} - J_{Na}, \quad (6)$$

wo $Q_{HF}$ die Bildungswärme von HF aus $\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2$, $U_{NaF}$ die Gitterenergie von NaF, $Q_{NaF}$ die Bildungswärme von NaF aus [Na] und $\frac{1}{2}F_2$, $D_H$ und $J_H$ die Dissoziations- und Ionisationswärme von H, $S_{Na}$ und $J_{Na}$

[1]) M. Born und E. Hückel, Phys. ZS. **24**, 1, 1923; vgl. bes. S. 4.

[2]) P. Knipping, ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

[3]) Auf Grund der Messungen von Lyman am Helium um 0,7 Volt verringert; vgl. J. Franck, ebenda **11**, 155, 1920.

[4]) Vgl. M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, 1923, S. 750.

die Sublimations- und Ionisationswärme von Na ist. Unter entsprechender Mitberücksichtigung von KF wird [1]):

$$U_{HF} = 374\,\text{kcal/Mol},$$
$$\varphi_0 = -25{,}8 \cdot 10^{-12}\,\text{erg},$$

mit einem Fehler, der wohl unter 12 kcal oder $0{,}8 \cdot 10^{-12}$ erg liegt.

Die Werte von $r_0$, $\nu_0$, $a_1$ können wir den Angaben bei Kratzer [2]) entnehmen, für HCl geben Colby, Meyer und Bronk [3]) etwas genauere (von Kratzer sehr wenig abweichende) Werte. $x$ finden wir für HCl bei Kratzer, für HF berechnen wir es aus der von Schaefer und Thomas [4]) bei $1{,}27\,\mu$ gemessenen Oberbande, für HBr aus der von Brinsmade und Kemble [5]) bei $1{,}98\,\mu$ gemessenen Oberbande. Die Tabelle 1 gibt die benutzten Werte und die daraus berechneten Werte von $\frac{1}{2}\varphi_0''$, $\frac{1}{3!}\varphi_0'''$, $\frac{1}{4!}\varphi_0^{(4)}$ in absoluten Einheiten an.

Tabelle 1.

| | $\varphi_0 \cdot 10^{12}$ | $r_0 \cdot 10^8$ | $\mu \cdot 10^{24}$ | $\nu_0 : 3 \cdot 10^{10}$ | $a_1 : 3 \cdot 10^{10}$ | $x$ | $\frac{1}{2}\varphi_0''$ $\cdot 10^{-4}$ | $\frac{1}{3!}\varphi_0'''$ $\cdot 10^{-12}$ | $\frac{1}{4!}\varphi_0^{(4)}$ $\cdot 10^{-20}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| HF | $-25{,}8 \pm 0{,}8$ | 0,92 | 1,57 | 3950 | 0,757 | (0,002) | 43,5 | −102 | 290 |
| HCl | −21,8 | 1,27 | 1,62 | 2924 | 0,298 | 0,164 | 24,7 | −44 | 77 |
| HBr | −20,8 | 1,41 | 1,65 | 2580 | 0,227 | (0,1) | 19,5 | −33 | 58 |

Die Werte der Deformierbarkeit $\alpha$ berechnen wir aus der bei Fajans und Joos [6]) angegebenen Molrefraktion $R$ für freie Ionen nach der Beziehung

$$\alpha = \frac{3}{4\pi N} \cdot R = 0{,}394 \cdot 10^{-24} \cdot R.$$

Wir erhalten

| F | Cl | Br |
|---|---|---|
| $\alpha \cdot 10^{24} = 0{,}99$ | 3,54 | 4,99 |

[1]) Den Wert $Q_{HF} = 61 \pm 2$ verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Herrn Prof. v. Wartenberg (er ist wesentlich größer als der bisher angenommene Wert 38,5). $Q_{NaF} = 111$, $Q_{KF} = 109$ nach Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Auflage, 1923, S. 1489, 1505 ff.; $U_{NaF} = 217$, $U_{KF} = 188$ mit Formel (473) in Borns Atomtheorie des festen Zustandes berechnet; $S_{Na} = 26$, $S_K = 21$ nach R. Ladenburg und R. Minkowski, ZS. f. Phys. **8**, 137, 1921; $D_H = 42$ in Übereinstimmung mit der Gittertheorie.

[2]) A. Kratzer, l. c.

[3]) W. F. Colby, C. F. Meyer, D. W. Bronk, Astrophys. Journ. **57**, 7, 1923.

[4]) Cl. Schaefer und M. Thomas, ZS. f. Phys. **12**, 330, 1923.

[5]) J. B. Brinsmade und E. C. Kemble, Proc. Nat. Acad. Washington **3**, 420, 1918.

[6]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

Die Fig. 1, 2 und 3 geben den nach (4) und (5) berechneten Potentialverlauf wieder.

Die Kurven zeigen einen auffallend guten Anschluß des aus der Bande berechneten Potentials an das aus der Polarisierbarkeit geschlossene. Man kann daraus entnehmen, daß der Ausdruck $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$ für den entsprechenden Potentialanteil in weiteren Grenzen brauchbar ist, als

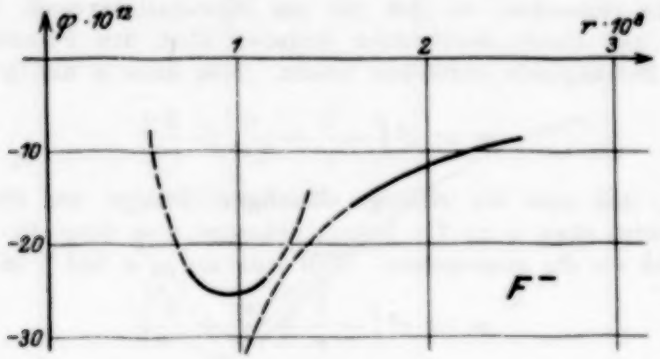



Fig. 1.

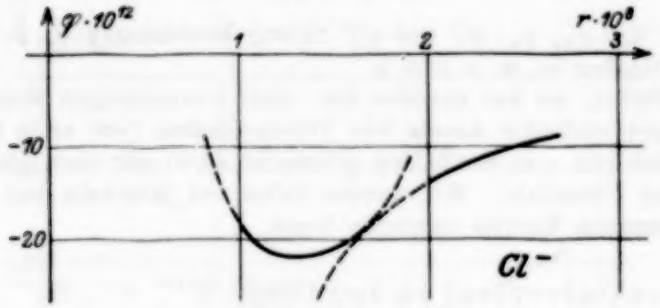



Fig. 2.

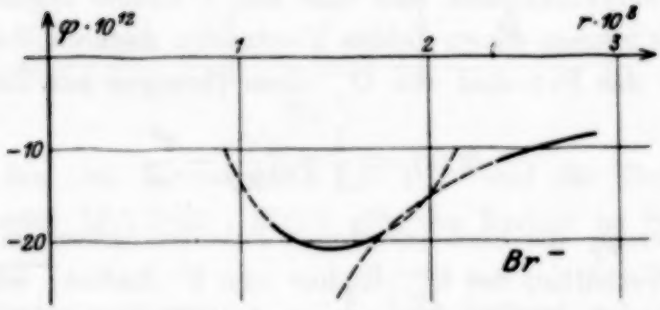



Fig. 3.

man zunächst annehmen darf (er ist doch eigentlich das erste Glied einer nach $1/r$ fortschreitenden Reihenentwicklung). Will man beide Kurven zu einem einzigen zusammenfügen, so besteht eine Unsicherheit von

höchstens einigen $10^{-12}$ erg, so daß man sagen kann: Wir kennen den Potentialverlauf in den Ionen der Halogene.

Die Kurven lassen deutlich eine Stelle erkennen, die man als „Ionenrand" ansprechen kann, sie liegt bei $F^-$ an der Stelle 1,3 bis 1,4; bei $Cl^-$ an der Stelle 1,7; bei $Br^-$ an der Stelle 1,9 (in Å). Aus den gaskinetischen Radien der Edelgasatome erhält man (unter der Annahme, daß sich die Volumina gleichgebauter benachbarter Ionen wie die Refraktionen verhalten): 1,55 für $F^-$, 1,8 für $Cl^-$, 2,1 für $Br^-$.

Man kann versuchen, ob sich die aus Dissoziationsarbeit, Polarisierbarkeit des Halogens und Bande bestimmten Angaben über den Potentialverlauf durch ein einfaches Potenzgesetz darstellen lassen. Man kann $n$ und $b$ in

$$\varphi = e^2\left(-\frac{1}{r}-\frac{a}{2\,r^4}+\frac{b}{r^n}\right)$$

so bestimmen, daß man die richtige Gleichgewichtslage und Dissoziationsarbeit bekommt (es wird etwa $n = 7$); jedoch bekommt man dann die Frequenzen fast doppelt so groß als die gemessenen. Will man $m$, $n$, $a$ und $b$ in

$$\varphi = e^2\left(-\frac{1}{r}+\frac{a}{r^m}+\frac{b}{r^n}\right)$$

oder in

$$\varphi = e^2\left(-\frac{1}{r}-\frac{a}{2\,r^4}+\frac{a}{r^m}+\frac{b}{r^n}\right)$$

so einrichten, daß $r_0$, $\varphi_0$, $\varphi_0''$ und $\varphi_0'''$ richtig herauskommen, so findet man gar keine reellen Größen $m$, $n$, $a$ und $b$.

In den Fällen, wo das positive Ion einer zweiatomigen Molekel ein H-Kern ist, gibt also ein einfacher Ansatz von Potenzgliedern (wie er in der Gittertheorie und bei den Molekeln vom NaCl-Typ gebraucht wird) nur eine sehr unvollkommene Darstellung des Potentials. Wir werden daher bei Molekeln mit H-Kernen stets die hier gewonnenen Kurven zugrunde legen.

b) Potentialverlauf in den Ionen $O^{--}$, $S^{--}$, $Se^{--}$. Das $O^{--}$-Ion unterscheidet sich vom $F^-$-Ion im wesentlichen nur um eine etwas lockerere Anordnung der Elektronen und eine um 1 höhere negative Überschußladung. Wir können diesen beiden Umständen dadurch Rechnung tragen, daß wir für das Potential des $O^{--}$-Ions (bezogen auf die Ladung $+e$)

$$\Phi(r) = \frac{1}{\lambda}\,\varphi_F\left(\frac{r}{\lambda}\right)-\frac{e^2}{r} \qquad (7)$$

schreiben, wo $\varphi_F$ der eben berechnete Potentialverlauf im $F^-$ ist. $\lambda$ bedeutet das Verhältnis des $O^{--}$-Radius zum $F^-$-Radius; wir können also $\lambda$ etwa gleich der dritten Wurzel aus dem Verhältnis der Refraktionen oder der $\alpha$-Werte dieser Ionen setzen; wir erhalten $\lambda$ etwa zwischen 1,4 und 1,5. Fig. 4 gibt den Verlauf für einige Werte von $\lambda$.

Fig. 4 gibt zugleich die potentielle Energie des HO'-Ions. Der Wert $\lambda = 1{,}43$ scheint (wie beim $H_2O$ begründet wird) der Wirklichkeit zu

entsprechen. Der Abstand der Kerne im Gleichgewicht wird damit gleich $1{,}00 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsarbeit etwa 550 kcal/Mol oder 24 Volt[1]).

Fig. 5 stellt den in entsprechender Weise aus dem $Cl^-$-Ion gewonnenen Potentialverlauf im $S^{--}$-Ion dar. Mit $\lambda = 1{,}4$ erhalten wir

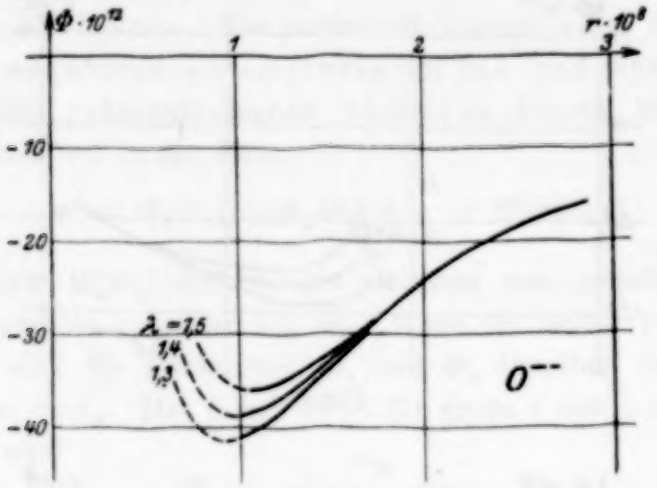



Fig. 4.

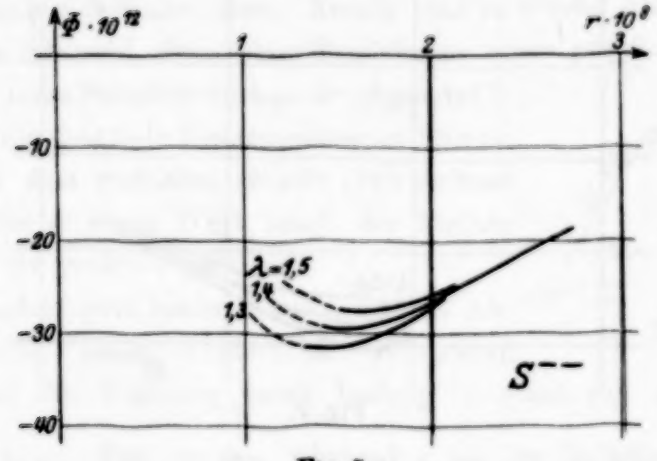



Fig. 5.

für das $HS'$-Ion den Kernabstand $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsarbeit 430 kcal/Mol oder 18,5 Volt. Fig. 6 gibt den Verlauf im $Se^{--}$-Ion; mit

---

[1]) Die Schwingungsfrequenz $\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{\varphi_0''}{\mu}}$ bestimmt sich aus der Kurve zu $4000 \pm 400\ cm^{-1}$. — Die von T. Heurlinger (Diss. Lund, 1918; Tab. III u. IV) und W. W. Watson (Astroph. Journ. **60**, 145, 1924) analysierten, von G. H. Dieke (Nature **115**, 194, 1925) und R. T. Birge (Phys. Rev. **25**, 240, 1925) in ein Bandensystem geordneten Banden $\lambda\lambda = 2811$, 3064 gehören nach den drei letztgenannten Autoren wahrscheinlich dem $HO'$-Ion an. Ihr Endterm entspricht

$\lambda = 1{,}4$ erhalten wir für das $HSe'$-Ion als Kernabstand 1,6 und als Trennungsarbeit ungefähr 390 kcal/Mol oder 17 Volt.

c) Potentialverlauf im $N^{---}$-Ion. Der Übergang vom $O^{---}$- zum $N^{---}$-Ion bedeutet eine noch stärkere Vergrößerung der Elektronen-

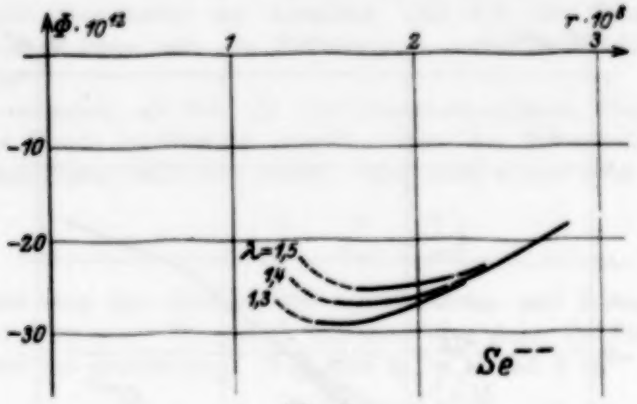



Fig. 6.

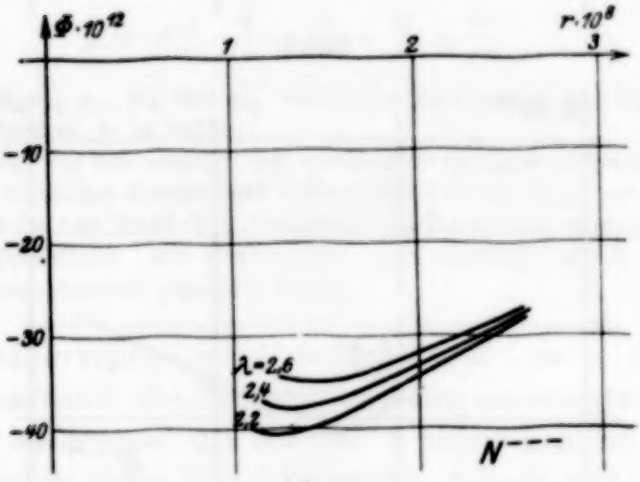



Fig. 7.

anordnung und eine weitere Erhöhung der negativen Überschußladung um 1. Wir setzen für das Potential des $N^{---}$-Ions

$$\Phi(r) = \frac{1}{\lambda}\varphi_F\left(\frac{r}{\lambda}\right) - \frac{2e^2}{r}, \qquad (8)$$

---

dann vermutlich dem Normalzustand des $HO'$-Ions, denn sie werden in der Sonnenatmosphäre absorbiert. Der Endterm zeigt ein Trägheitsmoment, das dem Kernabstand $1{,}02 \cdot 10^{-8}$ entspricht, und eine Schwingungsfrequenz von ungefähr 3600 $cm^{-1}$ oder etwas mehr. Unser Potentialverlauf stützt mithin die Auffassung, daß die fraglichen Banden dem $HO'$-Ion angehören. — Für den Hinweis auf diese Banden möchte ich Herrn G. H. Dieke auch hier meinen Dank aussprechen.

wo $\lambda$ noch größer ist als beim $O^{--}$-Ion (2 bis 3). Die Funktion $\Phi(r)$ ist in Fig. 7 dargestellt. Sie gibt zugleich die Energie des $HN''$-Ions. Für $\lambda = 2{,}4$ wird der Kernabstand $1{,}3 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsenergie 550 kcal/Mol oder 24 Volt.

## 2. Die Molekeln mit mehreren H-Kernen.

a) Das Verfahren. Die potentielle Energie einer Molekel, die aus einem negativen polarisierbaren Ion und aus zwei nicht (oder schwach) polarisierbaren positiven Ionen besteht (z. B. $H_2O$), schreiben wir in der Form

$$\varphi = \Phi_1(r_1) + \Phi_2(r_2) + \frac{e^2}{s} + \psi(r_1 r_2 s), \tag{9}$$

wo $\Phi_1(r_1)$ bzw. $\Phi_2(r_2)$ die Energie zwischen dem negativen und dem ersten bzw. zweiten positiven Ion ist. Wenn die beiden positiven Ionen gleich sind, sind die Funktionen $\Phi_1$ und $\Phi_2$ dieselben und im Gleichgewicht ist $r_1 = r_2$. Das Glied $\psi$ ist für große $r$ aus I. (S. 86) zu entnehmen: es wird

$$\psi = -\frac{e^2 \alpha}{r_1^2 r_2^2} \cos\gamma. \tag{10}$$

Für kleine $r$ bedeutet dieser Ansatz eine zu starke Abhängigkeit der Energie vom Abstand, denn beim Eindringen einer positiven Ladung in das Ion wird seine Polarisierbarkeit herabgesetzt[1]). Man könnte die folgende Untersuchung so führen, daß man mit dem einfachen Gliede (10) rechnet und dabei für $\alpha$ einen Wert setzt, der kleiner ist als der für großes $r$ gültige[2]).

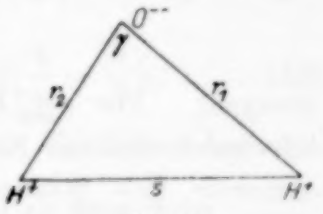


Fig. 8.

Wir suchen jetzt einen Ansatz, der die Abhängigkeit von $r$ besser wiedergibt. Betrachten wir zunächst die Wirkung einer Ladung $+e$ auf ein negatives polarisierbares Ion. Für großen Abstand $r$ ist der induzierte Dipol $\frac{\alpha e}{r^2}$.

[1]) Vgl. die $\alpha$-Werte, mit denen Kornfeld und Rolan rechnen, s. I., S. 91.

[2]) Die Rechnungen habe ich auch nach diesem Verfahren durchgeführt und dabei $\alpha$ und $\lambda$ so bestimmt, daß bei $H_2O$ die richtigen Trägheitsmomente herauskommen. In der Energie ist noch zu berücksichtigen, daß $\alpha$ nicht vom Unendlichen bis zur Gleichgewichtslage den Wert hat, der in (10) gemeint ist; man kann dies durch ein Zusatzglied $-\frac{e^2(\alpha_\infty - \alpha)}{R^4}\cos\gamma$ tun, in dem $R$ etwa den Ionenradius bedeutet. In einigen Fällen, nämlich $H_3O$, $H_3N$, führt diese Methode nicht zu einem deutlichen Minimum der Energie, weil eben das Glied (10) sich zu stark ändert. In allen anderen Fällen weichen die Ergebnisse von den hier angegebenen nicht sehr ab.

für kleine $r$ wird er sicher kleiner, sonst würde ja das elektrische Moment der Molekel

$$p = er - \frac{\alpha e}{r^2}$$

bei Annäherung die Richtung wechseln. Soll dies nicht der Fall sein, so muß die Größe des Dipols mindestens mit $r^3$ multipliziert werden. Dieser Ansatz bedeutet, daß die Polarisierbarkeit für kleine $r$ dem innerhalb der induzierenden Ladung liegenden Ionenvolumen proportional ist, und ist darum plausibel. Verlangt man, daß das aus dieser Annahme folgende Potential in einem bestimmten Abstande $r = R$ sich stetig und mit stetiger Ableitung an die für große $r$ gültige Funktion $-\frac{\alpha e^2}{2r^4}$ anschließt, so folgt eindeutig für den von der Polarisierbarkeit herrührenden Teil der Energie

$$\left.\begin{aligned} \varphi_\alpha &= -\frac{\alpha e^2}{R^3}\left(\frac{2}{r} - \frac{3}{2R}\right) \qquad (r \leqq R), \\ \varphi_\alpha &= -\frac{\alpha e^2}{2r^4} \qquad\qquad\quad (r \geqq R). \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Von der bei zwei induzierenden Ladungen in gleichen Abständen $r_1 = r_2 = r$ auftretenden Energie müssen wir verlangen, daß sie für $r \geqq R$ in den Ausdruck

$$-\frac{\alpha e^2}{r^4} - \frac{\alpha e^2}{r^4}\cos\gamma$$

übergeht. Für $r \leqq R$ und $\gamma = \pi$, wo der resultierende Dipol verschwindet, muß sie Null werden; für $r \leqq R$ und $\gamma = 0$, wo der Dipol $\frac{2\alpha e r}{R^3}$ wird, muß sie in

$$-2\frac{\alpha e^2}{R^3}\left(\frac{2}{r} - \frac{3}{2R}\right) - 2\frac{\alpha e^2}{R^3}\left(\frac{2}{r} - \frac{3}{2R}\right)$$

übergehen. Alle diese Bedingungen werden durch den Ansatz

$$\varphi_\alpha = -2\frac{\alpha e^2}{R^3}\left(\frac{2}{r} - \frac{3}{2R}\right) - 2\frac{\alpha e^2}{R^3}\left(\frac{2}{r} - \frac{3}{2R}\right)\cos\gamma$$

erfüllt. Damit wird

$$\psi = -\frac{e^2\alpha}{R^3}\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right)\cos\gamma. \tag{12}$$

Strenggenommen dürfen wir das Dipolmoment, das für die Wechselwirkung des Ions mit der eindringenden Ladung in Betracht kommt, nicht dem Dipolmoment gleichsetzen, das in das elektrische Moment der Molekel eingeht. Wir dürfen aber annehmen, daß beide in ungefähr

gleicher Weise mit $r$ abnehmen, und dann gibt (12) einen möglichen Ansatz. Im einzelnen ist er sicher nicht richtig, aber da er nur einen kleinen Anteil der Gesamtenergie liefert, mag er genügen. Er enthält eine noch unbestimmte Konstante $R$, von der wir nur wissen, daß sie die Größenordnung des Ionen- oder Wirkungsradius hat.

Das im Potential (9) ausgedrückte Kräftespiel läßt eine einfache, anschauliche Deutung zu. Wegen des ausgeprägten Minimums der Funktion $\Phi(r)$ ist die Größe von $r$ im Gleichgewicht von den übrigen Gliedern kaum abhängig. Wenden wir daher unsere Betrachtungen auf Molekeln an, die aus einem negativen Ion und H-Kernen oder anderen relativ kleinen, einander gleichen positiven Ionen bestehen, so schreibt das Glied $2\Phi$ diesen Ionen eine um den Kern des negativen Ions geschlagene Kugel als Aufenthalt vor. Das Gleichgewicht auf dieser Kugel wird dann durch die folgenden Glieder bestimmt, $\frac{e^2}{s}$ ist eine Coulombsche Abstoßung und $\Psi$ bedeutet eine Anziehung, die für kleine $s$ das Hookesche Gesetz befolgt.

b) Die $H_2O$-, $H_2S$-, $H_2Se$-Molekel und das $H_3O^+$-Ion. Da nach I. die $H_2O$-Molekel die Gestalt eines gleichschenkligen Dreiecks hat, so wird die Energie

$$\varphi = 2\Phi(r) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha}{R^3}\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right)\cos\gamma$$

$$= 2\Phi(r) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha}{2R^3}\left(2 - \frac{s^2}{r^2}\right)\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right). \qquad (13)$$

wo $\Phi(r)$ den Potentialverlauf im $O^{--}$-Ion angibt. Die Gleichung (13) gibt, wenn die Ausmaße $r$ und $s$ der Molekel bekannt sind, eine gute Abschätzung der Energie. Wir kennen (nach Festlegung von $\lambda$) die beiden ersten Glieder in (13), das letzte Glied gibt einen weniger genauen Wert, kommt aber im ganzen nicht so stark in Betracht. Nehmen wir von den beiden mit den Trägheitsmomenten verträglichen Wertsystemen für $r$ und $s$[1]) die spitzere Form $r = 1{,}03 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}09 \cdot 10^{-8}$, und setzen wir[2]) $\alpha = 3 \cdot 10^{-24}$, so folgt aus der Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial\varphi}{\partial s} = -\frac{e^2}{s^2} + \frac{e^2\alpha s}{R^3 r^2}\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right) = 0$$

[1]) I., S. 93.

[2]) Aus der Refraktion, vgl. K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924. Die Genauigkeit reicht aus, da die Ausdrücke im wesentlichen von $\frac{\alpha}{R^3}$ abhängen und wir ja $R$ geeignet bestimmen. Die darüber hinaus noch bestehende Abhängigkeit von $R$ ist nicht stark.

der Wert $R = 2{,}05 \cdot 10^{-8}$. Die zweite, noch nicht genau bekannte Größe $\lambda$ bestimmen wir so, daß die andere Gleichgewichtsbedingung

$$\frac{\partial \varphi}{\partial r} = 0$$

den Gleichgewichtsabstand $r = 1{,}03 \cdot 10^{-8}$ liefert; es wird $\lambda = 1{,}43$. Die Energie der Molekel wird dann ($s$ ist mit Hilfe der Gleichgewichtsbedingung eliminiert):

$$\varphi = 2\Phi(r) + \frac{24{,}1 \cdot 10^{-24}}{r} \sqrt[3]{4 - 3\frac{r}{R}} - \frac{7{,}95 \cdot 10^{-24}}{r}\left(4 - 3\frac{r}{R}\right);$$

das wird im Minimum

$$\varphi = -63{,}7 \cdot 10^{-12}\ \text{erg}.$$

Die Arbeit zur Zerlegung der Molekel in die drei Ionen beträgt also 40 Volt oder 920 kcal/Mol. Der Fehler kann 1 bis 2 Volt betragen.

Unter Zugrundelegung der stumpfen Form $r = 1{,}01 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}65 \cdot 10^{-8}$ erhielten wir die nicht sehr wahrscheinlichen Werte $R = 3{,}5 \cdot 10^{-8}$, $\lambda = 1{,}3$. Die Energie würde 42 Volt oder 970 kcal/Mol. Der durch Polarisation des $O^{--}$ induzierte Dipol $2er\frac{\alpha}{R^3}\cos\gamma$ wird im Falle der spitzen Form $2{,}9 \cdot 10^{-18}$, im Falle der stumpfen Form $0{,}5 \cdot 10^{-18}$. Das Dipolmoment, das man von $2er\cos\gamma$ abziehen muß, um das gemessene elektrische Moment [1]) $1{,}98 \cdot 10^{-18}$ zu erhalten, darf hiervon nicht allzusehr abweichen. Es ist bei Annahme der spitzen Form $6{,}3 \cdot 10^{-18}$, bei Annahme der stumpfen Form $3{,}6 \cdot 10^{-18}$. Dies spricht zusammen mit den Werten von $R$ und $\lambda$ für die spitze Form, ohne aber sicher zu entscheiden.

Unser Verfahren ist auch für Molekeln mit drei H-Kernen anwendbar, und wir wollen es für das $H_3O^+$-Ion [2]) anwenden. Es hat den in I. (S. 95) beschriebenen Typus der Ammoniakmolekel. Die Energie wird:

$$\varphi = 3\Phi(r) + 3\frac{e^2}{s} - 3\Psi$$

$$= 3\left[\Phi(r) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha}{2R^3}\left(2 - \frac{s^2}{r^2}\right)\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right)\right]. \qquad (14)$$

---

[1]) M. Jona, Phys. ZS. **20**, 14, 1919, und Ch. P. Smyth, Journ. Amer. Chem. Soc. **44**, 2159, 1924.

[2]) Die Eigenschaften solcher Ionen $H_2O$, $H_2Cl$ ... behandelt H. G. Grimm, Der Aufbau der Materie, Chemiker-Kalender 1925.

Mit $R = 2{,}05 \cdot 10^{-8}$, $\alpha = 3{,}0 \cdot 10^{-24}$ wird daraus

$$\varphi = 3\left[\Phi(r) + \frac{24{,}1 \cdot 10^{-20}}{r}\sqrt[3]{4 - 3\frac{r}{R}} - \frac{7{,}95 \cdot 10^{-20}}{r}\left(4 - 3\frac{r}{R}\right)\right].$$

Das Minimum liegt mit $\lambda = 1{,}4$ bei $r = 1{,}05 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}11 \cdot 10^{-8}$ und hat den Wert $-77 \cdot 10^{-12}$ erg.

Zur Trennung in die vier Ionen sind also 48 Volt oder 1100 kcal notwendig. Vergleichen wir die Energien von $HO'$, $H_2O$ und $H_3O'$ miteinander, so finden wir: Zur Abtrennung des ersten H-Kernes aus der $H_2O$-Molekel sind 16 Volt oder 370 kcal/Mol notwendig, zur Abtrennung des zweiten H-Kernes weitere 24 Volt oder 550 kcal/Mol. Die $H_2O$-Molekel hat eine Affinität zu einem dritten H-Kern, bei seiner Anlagerung werden etwa 8 Volt oder 180 kcal/Mol frei.

Der letztgenannte Wert stimmt (in Anbetracht der doch nicht sehr genauen Abschätzung von $\Psi$) befriedigend mit dem von H. G. Grimm[1]) aus Kreisprozessen bestimmten Wert von 160 kcal/Mol überein.

Die $H_2S$-Molekel ist kein genaues ähnliches Abbild der $H_2O$-Molekel[2]); $\frac{\alpha}{R^3}$ ist bei ihr etwas größer anzunehmen. Da zwischen HCl und HF ein entsprechendes Verhältnis besteht, bilden wir $\frac{\alpha}{r_0^3}$ für diese Molekeln, wo $\alpha$ die Polarisierbarkeit des freien Halogenions und $r_0$ der Abstand der Kerne ist; das Verhältnis der Größen $\frac{\alpha}{R^3}$ bei $S^{--}$ und $O^{--}$ setzen wir dann gleich dem Verhältnis der Größen $\frac{\alpha}{r_0^3}$ bei $Cl^-$ und $F^-$. Wir erhalten für das $S^{--}$-Ion $\frac{\alpha}{R^3} = 0{,}47$. Die Energie der $H_2S$-Molekel wird dann

$$\varphi = 2\Phi + \frac{26{,}7 \cdot 10^{-20}}{r}\sqrt[3]{4 - 3\frac{r}{R}} - \frac{10{,}8 \cdot 10^{-20}}{r}\left(4 - 3\frac{r}{R}\right).$$

Dabei dürfte $R$ etwa den Wert $1{,}5 \cdot 10^{-8}$ haben, entsprechend dem Verhältnis der Radien von Ar und Ne oder $Cl^-$ und $F^-$. Behalten wir $\lambda = 1{,}4$ bei, so erhalten wir $r = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}5(5) \cdot 10^{-8}$. Die

---

[1]) Vortrag auf der Tagung des Gauvereins Niedersachsen der D. Phys. Ges. in Göttingen 1925. Herrn Prof. Grimm danke ich für die Freundlichkeit, mir die von ihm berechneten Zahlen vorher mitzuteilen.

[2]) I., S. 94.

Trennungsarbeit wird 740 kcal/Mol oder 32 Volt. Der Kreisprozeß in I.[1]) gab 31 Volt.

Als rohe Abschätzung der $H_2Se$-Molekel finden wir mit $\frac{\alpha}{R^3} = 0{,}47$, $R = 3 \cdot 10^{-2}$, $\lambda = 1{,}4$ die Werte $r = 1{,}6 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}7 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsarbeit 700 kcal/Mol oder 30 Volt.

c) Das $H_2N'$-Ion und die $H_2N$-Molekel. Mit Hilfe der Funktion $\Phi(r)$ des $N^{---}$-Ions (Fig. 7) kann die Energie von $H_2N'$ und $H_2N$ folgendermaßen geschrieben werden:

$$H_2N: \quad \varphi = 2\Phi(r) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha}{2R^3}\left(2 - \frac{s^2}{r^2}\right)\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right); \tag{15}$$

$$H_2N: \quad \varphi = 3\left[\Phi(r) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha}{2R^3}\left(2 - \frac{s^2}{r^2}\right)\left(\frac{4}{r} - \frac{3}{R}\right)\right]. \tag{16}$$

Dabei kann $\frac{\alpha}{R^3}$ ebenso groß angenommen werden wie bei $O^{--}$ und $R$ gleich dem $\frac{\lambda}{1{,}43}$-fachen des Wertes bei $O^{--}$ gesetzt werden, so daß nur $\lambda$ noch unbestimmt bleibt. Es wird dann

$$H_2N: \quad \varphi = 2\Phi + \frac{24{,}1 \cdot 10^{-20}}{r}\sqrt[3]{4 - 3\frac{r}{R}} - \frac{7{,}95 \cdot 10^{-20}}{r}\left(4 - 3\frac{r}{R}\right),$$

$$H_3N: \quad \varphi = 3\left[\Phi + \frac{24{,}1 \cdot 10^{-20}}{r}\sqrt[3]{4 - 3\frac{r}{R}} - \frac{7{,}95 \cdot 10^{-20}}{r}\left(4 - 3\frac{r}{R}\right)\right].$$

Setzt man versuchsweise $\lambda = 2{,}4$, so erhält man aus (16) für die Gleichgewichtslage der Ionen in der $H_3N$-Molekel $r = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}5 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsarbeit 55 Volt oder 1270 kcal/Mol. Die Trägheitsmomente werden $3{,}4 \cdot 10^{-40}$ und $7{,}3 \cdot 10^{-40}$. Bei der geringen Kenntnis von den Trägheitsmomenten der $NH_3$-Molekel können die Werte schwer nachgeprüft werden. Es bestehen Anzeichen[2]), daß die Trägheitsmomente in der Gegend 3 bis $5 \cdot 10^{-40}$ liegen. Berechnet man mit Hilfe der Bildungswärme des $H_3N$ die Energie der Molekel[3]), so erhält man einen Wert zwischen 52 und 55 Volt, wenn man die Dissoziationsarbeit der $N_2$-Molekel zwischen 11 und 17 Volt annimmt.

Unsere Angaben über die Ausmaße der $H_3N$-Molekel dürften also ungefähr das Richtige treffen.

---

[1]) Vgl. I., S. 94.
[2]) Vgl. I., S. 101.
[3]) Vgl. I., S. 100.

Aus (15) erhält man mit $\lambda = 2{,}4$ für das $H_2N'$-Ion die Werte $r = 1{,}3 \cdot 10^{-8}$, $s = 1{,}4 \cdot 10^{-8}$ und die Trennungsarbeit 42 Volt oder 970 kcal/Mol. Vergleicht man die gefundenen Energiewerte noch mit der oben gefundenen Trennungsarbeit von HN'', so findet man:

Zur Abtrennung des ersten H-Kernes aus der $H_2N$-Molekel sind ungefähr 13 Volt oder 300 kcal/Mol notwendig, zur Abtrennung des zweiten H-Kernes weitere 18 Volt oder 420 kcal/Mol, zur Abtrennung des dritten H-Kernes weitere 24 Volt oder 550 kcal/Mol.

d) Die $H_2Cl'$- und $H_2Cl''$-Ionen. Wir können auch die Frage nach einer Affinität der Halogenwasserstoff-Molekeln zu weiteren H-Kernen angenähert beantworten und wollen dies am Beispiel des HCl durchführen. Für die Energien der $H_2Cl'$- und $H_2Cl''$-Ionen gelten die Gleichungen (15) und (16), nur daß $\Phi(r)$ jetzt den Potentialverlauf im $Cl^-$-Ion (Fig. 2) bedeutet.

Wir wählen $\frac{\alpha}{R^3}$ wie bei $H_2S$. Mit $\alpha = 3{,}54$ wird dann $R = 1{,}96$. Die aus (15) und (16) berechneten Abstände und Energien sind in der Tabelle 3 am Schluß angegeben. Wir entnehmen daraus folgendes:

HCl hat eine Affinität von etwa 8 Volt oder 180 kcal/Mol zu einem zweiten H-Kern und keine oder eine nur geringe weitere Affinität zu einem dritten H-Kern.

## 3. Die Molekeln der Alkalihydroxyde.

Molekeln vom Typus NaOH müssen unsymmetrisch gebaut sein; sie entstehen, wenn zu einem OH'-Ion ein Na'-Ion tritt. Auf Grund der Überlegungen in I. muß man annehmen, daß sie ungleichseitige Dreiecke bilden.

Eine Abschätzung der Energie ist nicht ganz ohne Willkür möglich. Um zu zeigen, daß sie mit plausiblen Annahmen auskommt und ungefähr richtige Ergebnisse liefert, sei sie hier kurz wiedergegeben. Da $Na^+$ außerhalb, $H^+$ innerhalb der durch $R = 2{,}05$ bestimmten Sphäre des $O^{--}$-Ions sitzt, sind die durch das $Na^+$- bzw. $H^+$-Ion induzierten Dipole zu $\frac{e\alpha}{r_{Na}^2}$ bzw. $\frac{e\alpha r_H}{R^3}$ anzusetzen. Der von $\alpha$ abhängige Anteil der Energie wird dann:

$$g_\alpha = -\frac{e^2\alpha}{R^3}\left(\frac{1}{r_H} - \frac{3}{2R}\right) - \frac{e^2\alpha}{2r_{Na}^4} - e^2\alpha\left[\zeta\frac{1}{r_H r_{Na}^2}\left(\frac{2}{r_H} - \frac{3}{2R}\right) + \frac{r_H}{2R^3 r_{Na}^2}\right]\cos\gamma.$$

Dabei soll $\zeta < 1$ sein, entsprechend dem Umstand, daß der vom $Na^+$ induzierte

Dipol $\frac{e\alpha}{r_{Na}^2}$ nicht voll auf den ja schon im $O^{--}$ sitzenden H-Kern wirkt. Setzen wir willkürlich $\zeta = \frac{r_H^3}{R^3}$, so wird

$$\varphi_a = -\frac{e^2\alpha}{R^3}\left(\frac{1}{r_H} - \frac{3}{2R}\right) - \frac{e^2\alpha}{2r_{Na}^4} - \frac{e^2\alpha}{R^3}\frac{r_H}{r_{Na}^2}\left(\frac{5}{2} - \frac{3r_H}{2R}\right)\cos\gamma$$

und die Energie der Molekel

$$\varphi = \Phi(r_H) + \left(\frac{be^2}{r_{Na}^2} - \frac{e^2\alpha}{2r_{Na}^4} - \frac{2e^2}{r_{Na}}\right) + \frac{e^2}{s} - \frac{e^2\alpha r_H}{2R^3 r_{Na}^2}\left(5 - 3\frac{r_H}{R}\right)\cos\gamma. \quad (17)$$

Da das $O^{--}$-Ion ungefähr die Ausmaße des $Cl^-$-Ions hat, setzen wir $b$ gleich dem Wert, den es nach Born und Heisenberg[1]) bei NaCl hat, also $b = 132 \cdot 10^{-64}$, im übrigen behalten wir die Werte $\alpha$ und $R$ des $O^{--}$-Ions von früher bei. Der Ausdruck (17) wird dann ein Minimum für $r_H = 1{,}0 \cdot 10^{-8}$, $r_{Na} = 2{,}3 \cdot 10^{-8}$, $s = 2{,}7 \cdot 10^{-8}$, die Arbeit zur Trennung in die drei Ionen wird 700 kcal oder 30,5 Volt.

Im KOH setzen wir entsprechend $b = 324 \cdot 10^{-64}$ und erhalten $r_H = 1{,}0$, $r_K = 2{,}5$, $s = 2{,}9$ und die Trennungsarbeit 680 kcal oder 29,5 Volt.

Von diesen 700 (bzw. 680) kcal kommen 550 auf das Glied $\Phi(r_H)$, die Energie des HO'-Ions. 140 (bzw. 120) kcal kommen auf die elektrostatische Anziehung zwischen $Na^{\cdot}$ (bzw. $K^{\cdot}$) und HO', d. h. auf die Glieder

$$-\frac{2e^2}{r_{Na}} + \frac{e^2}{s} + \frac{e^2 b}{r_{Na}^2};$$

nehmen wir die Wirkung des in $O^{--}$ vom $Na^{\cdot}$ induzierten Dipols, also das Glied $-\frac{e^2\alpha}{2r_{Na}^4}$ hinzu, so steigt dieser Betrag auf 160 (bzw. 135) kcal. Der geringe Restbetrag (— 5 bis — 10 kcal) rührt vom Wechselwirkungsglied $\Psi$ her. Wir sehen daran, wie wenig die Kraftwirkung zwischen $Na^{\cdot}$ (bzw. $K^{\cdot}$) und HO' sich von der Kraftwirkung zwischen einem Alkali- und einem Halogenion unterscheidet[2]).

Die Ähnlichkeit zwischen den Alkalihydroxyden und -haloiden soll die folgende Tabelle zeigen.

Die (von unseren Überlegungen ganz unabhängigen) Zahlen der letzten Spalte zeigen, daß die Hydroxyde den Chloriden am ähnlichsten sind; die zweite und dritte Spalte zeigt dann, daß unsere Rechnung ein ungefähr richtiges Ergebnis geliefert hat.

Die vierte Spalte kann uns eine Abschätzung von $(D - E)_O$ liefern. Wir können nämlich die Energien der Hydroxyde (auf Metall-

---

[1]) M. Born und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **23**, 388, 1924; siehe Gleichung (17), S. 405.

[2]) Das einem Halogen ähnliche Verhalten von HO', $H_2N'$, $H_3C'$ betont H. G. Grimm, Der Aufbau der Materie, Chemiker-Kalender 1925.

Tabelle 2.

| | $r_{Na} \cdot 10^8$ bzw. $r_K \cdot 10^8$ theoretisch [1] | Energie der Molekel in kcal/Mol | | Dichte im festen Zustand |
|---|---|---|---|---|
| | | theoretisch [2] | aus Kreisprozeß [3] | |
| NaF . . . . . | 1,9 | 161 | 158 | 2,7 |
| NaCl . . . . . | 2,3 | 139 | 131 | 2,2 |
| NaBr . . . . . | 2,4 | 133 | 126 | 3,1 |
| NaOH . . . . . | 2,3 | 150 | $(D-E)_O + 15$ | 2,1 |
| KF . . . . . | 2,2 | 140 | 143 | 2,4 |
| KCl . . . . . | 2,6 | 124 | 117 | 2,0 |
| KBr . . . . . | 2,7 | 120 | 112 | 2,7 |
| KOH . . . . . | 2,5 | 130 | $(D-E)_O - 9$ | 2,0 |

und HO′-Ion bezogen) gleich $140 \pm 10$ und $125 \pm 10$ annehmen. Für $(D-E)_O$ erhalten wir dann etwa 130 kcal/Mol. In diese Bestimmung geht von unseren theoretischen Überlegungen nur die Bestimmung der Energie von HO′ ein (also die Größe $\lambda$). Wir gehen wohl nicht zu weit, wenn wir

$$(D-E)_O = 130 \pm 30 \text{ kcal/Mol}$$

setzen. Der Wert liegt in der Nähe des von Born und Gerlach[4]) (unter Benutzung des Abstoßungsexponenten 4,1) aus dem MgO-Gitter abgeleiteten Wertes $118 \pm 31$ kcal/Mol.

### Anhang: Die Molekeln der Alkalioxyde.

Die Alkalioxyde gehören zwar nicht zu den H-Verbindungen; aber da wir mit unseren Mitteln etwas über ihre Gestalt aussagen können, seien sie hier noch angefügt. Wir können hier mit dem einfachen Ansatz

$$\varphi = e^2\left[\frac{1}{s} - \frac{4}{r} + \frac{2b}{r^n} - \frac{\alpha}{2}\left(\frac{4}{r^4} - \frac{s^2}{r^6}\right)\right]$$

[1]) Für die Alkalihaloide nach M. Born und W. Heisenberg, l. c. Tabelle 15.

[2]) Für die Alkalihaloide nach M. Born und W. Heisenberg, l. c. Tabelle 14; für die Hydroxyde sind die nach (17) berechneten Werte eingesetzt unter Abzug von 550 kcal für HO′.

[3]) Für die Haloide nach M. Born und W. Heisenberg, l. c. Tabelle 14 (aus Gitterenergie und Sublimationswärme), unter Berücksichtigung der dort vergessenen Schmelzwärme. Für die Hydroxyde nach der Beziehung

$$V = Q + (S+J)_M - (D+J)_H + (D-E)_O - \mathfrak{S} - 550,$$

wo $Q$ die Bildungswärme und $\mathfrak{S}$ die Sublimationswärme des Hydroxyds, $(S+J)_M$ die Zerlegungswärme des Metalls, $(D+J)_H$ die des Wasserstoffs und $(D-E)_O$ die des Sauerstoffs ist. Die Zahlen nach Landolt-Börnstein, Tabellen, 5. Aufl.

[4]) M. Born und W. Gerlach, ZS. f. Phys. **5**, 374, 1921.

auskommen. Mit $\alpha = 3{,}0 \cdot 10^{-24}$ und den schon bei den Hydroxyden benutzten Werten von $b$ sind sie ziemlich stumpfwinklige Dreiecke. Es könnte sein, daß $\alpha$ hier etwas kleiner als $3{,}0 \cdot 10^{-24}$ anzusetzen ist, da $r$ in die Nähe von $2 \cdot 10^{-8}$ kommt. Mit 2,5 sind $Na_2O$ und $K_2O$ noch Dreiecke, $Rb_2O$ ist schon geradlinig. Es folgt also: Die Molekeln der Oxyde der leichten Alkalien haben die Gestalt stumpfwinkliger, gleichschenkliger Dreiecke, die der Oxyde der schwereren Alkalien sind vielleicht Stäbe.

Die Energien kann man rechnen; auch die Berücksichtigung der Polarisierbarkeit der Alkaliionen macht keine Schwierigkeiten. Es ist aber kein Material vorhanden, um die Ergebnisse nachzuprüfen.

Zum Schluß sei eine Tabelle gegeben, die die gerechneten Abstände und Abtrennungsarbeiten enthält ($r$ ist der Abstand ungleichartiger, $s$ der Abstand gleichartiger Ionen). Die eingeklammerten Zahlen sind unsicher.

Tabelle 3.

| | $r \cdot 10^8$ | $s \cdot 10^8$ | Energie in kcal zur Abtrennung | |
|---|---|---|---|---|
| | | | eines H-Kernes | aller H-Kerne |
| $HO'$ | 1,00 | — | $550 \pm 20$ | $550 \pm 20$ |
| $H_2O$ | 1,03 | 1,09 | $370 \pm 30$ | $920 \pm 40$ |
| $H_3O^+$ | 1,05 | 1,11 | $180 \pm 40$ | $1100 \pm 60$ |
| $HS'$ | 1,5 | — | $430 \pm 30$ | $430 \pm 30$ |
| $H_2S$ | 1,5 | 1,6 | $310 \pm 50$ | $740 \pm 50$ |
| $HSe'$ | 1,6 | — | (390) | (390) |
| $H_2Se$ | 1,6 | 1,7 | (310) | (700) |
| $HN''$ | (1,3) | — | (550) | (550) |
| $H_2N'$ | (1,3) | (1,4) | (420) | (970) |
| $H_3N$ | (1,4) | (1,5) | (300) | (1270) |
| $HCl$ | 1,27 | — | 316 | 316 |
| $H_2Cl^+$ | 1,3 | 1,4 | $180 \pm 20$ | $500 \pm 20$ |
| $H_3Cl^{++}$ | 1,3 | 1,4 | (40) | (540) |

| | $r_H \cdot 10^8$ | $r_{Alk} \cdot 10^8$ | $s \cdot 10^8$ | Energie zur Abtrennung des Alkaliions | Energie der Molekel |
|---|---|---|---|---|---|
| $NaOH$ | 1,0 | 2,3 | 2,5 | (150) | (700) |
| $KOH$ | 10 | 25 | 2,9 | (130) | (680) |

Göttingen, Institut für theoretische Physik.

# Bemerkungen zum Serienspektrum von Blei und Zinn.

Von **H. Sponer** in Göttingen.

(Eingegangen am 28. Februar 1925.)

Mit Hilfe der Zuordnung innerer Quantenzahlen wird gezeigt, daß die Grundterme in den Bogenspektren von Sn und Pb $p$-Terme mit den inneren Quantenzahlen 0, 1, 2,, 2 für Pb und 0, 1, 2, 2, 0, für Sn sind. Weiter ergibt sich, daß die Grundterme der Thorsenschen Pb-Serien die Termen $p_0$, $p_1$, $p_2$ ($p_4$, $p_3$, $p_2$ in früherer Bezeichnung) darstellen. Einige weitere Gesetzmäßigkeiten werden angegeben.

In der letzten Zeit ist die Erforschung des Serienspektrums des Bleis Gegenstand verschiedener Untersuchungen gewesen. Die ersten konstanten Schwingungsdifferenzen 10810 und 2831 $cm^{-1}$ im Pb gaben Kayser und Runge[1]) an. Eine nochmalige Durchmessung des Spektrums und Umrechung der Wellenlängen in internationalen A.-E. wurde von Klein ausgeführt[2]). Zu den dadurch festgelegten (natürlich nicht dem Absolutwert nach) drei Termen ergibt sich aus von Saunders[3]) gefundenen Kombinationsbeziehungen ein vierter tieferliegender Term. Zumstein[4]) fand eine weitere konstante Schwingungsdifferenz, so daß damit im Pb die Existenz von fünf Grundtermen mit den Schwingungsdifferenzen 10810, 2504, 327, 7819 bekannt waren. Weitere Gesetzmäßigkeiten fand K. W. Meissner[5]) unter Benutzung der Randallschen Messungen[6]) im Ultrarot. Kürzlich hat V. Thorsen[7]) durch neue Untersuchungen des Bleibogenspektrums die Zahl der bekannten Pb-Linien wesentlich vermehrt und einen großen Teil der Linien in Serien geordnet. Er bezeichnete die drei aus den Kombinationsbeziehungen von Kayser und Runge sich ergebenden Terme mit $p_1$, $p_2$, $p_3$ und gibt die Serie $mp - ms$ und die Serie $mp - md$ eines Triplettsystems an. Kurz darauf zeigte Grotrian[8]), daß die Absorptionslinien des Pb nicht in diesen Serien enthalten sind, sondern von dem Saundersschen Term ausgehen, den Grotrian mit $p_4$ bezeichnet und dem Normalzustand des

---

[1]) Kayser und Runge, Wied. Ann. **52**, 106, 1894.
[2]) F. Klein, ZS. f. wissensch. Photogr. **12**, 16, 1913.
[3]) F. A. Saunders, Astroph. Journ. **43**, 240, 1916.
[4]) Zumstein, Trans. Roy. Soc. Can. Sec. **3**, 59, 1918.
[5]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **71**, 135, 1923.
[6]) H. M. Randall, Astroph. Journ. **34**, 1, 1911.
[7]) V. Thorsen, Naturw. **11**, 78, 1925.
[8]) W. Grotrian, ebenda **11**, 255, 1923 und ZS. f. Phys. **18**, 169, 1923.

Pb-Atoms zuordnet. Dieser $p_4$-Term kombiniert sehr viel schwächer als die übrigen $p$-Terme, indem im wesentlichen nur die Kombinationen $mp_4 - ms$ und $mp_4 - md_1$ vorkommen. Eine Anzahl weiterer von $p_4$

Tabelle 1. Wellenzahlenschema des Bleispektrums.

| $p_0$ 59810 $\Delta\nu = 7820$ | $p_1$ 51992 $\Delta\nu = 2831$ | $p_2$ 49160 $\Delta\nu = 10804$ | $p_3$ 38353 | Termgröße | $j$ | Serienbez. n. Thorsen | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 35286 | 27468 | 24637 | 13829 | 24524 | 1 | $2s$ | $2s$ |
| — | 37624 | 34793 | 23985 | 14368 | 2 | $3d_3$ | $(D)$ |
| — | 38242 | 35411 | — | 13750 | 2 | $3d_2'$ | $(3d_2)$ |
| 46069 | 38249 | — | 24611 | 13743 | 1 | $3d_2$ | $(3d_1)$ |
| — | — | 35678 | 24875 | 13480 | 3 | $3d_1$ | $(3d_3)$ |
| — | 40370 | 37538 | 26730 | 11622 | 2 | $X_2$ | $(s, d)$ |
| 48688 | 40867 | 38037 | 27229 | 11124 | 1 | $3s$ | $3s$ |
| 49441 | 41621 | 38789 | 27981 | 10371 | 1 | $X_1$ | — |
| — | 44284 | 41452 | 30644 | 7709 | 2 | $4d_3$ | $(D)$ |
| — | 44491 | 41661 | 30854 | 7500 | 2 | $4d_2$ | $4d_2$ |
| — | — | 41763 | — | 7397 | 3? | — | $(4d_3)$ |
| 52504 | 44680 | 41849 | 31042 | 7311 | 1 | $4d_1$ | $4d_1$ |
| — | 45370 | — | 31730 | 6622 | 2 | — | $(s, d)$ |
| 53513 | 45691 | 42860 | 32053 | 6300 | 1 | $4s$ | $4s$ |
| — | — | 44353 | 33545 | 4808 | 3 | $5d_3$ | usw. |
| — | 47263 | 44433 | 33627 | 4728 | 2 | $5d_2$ | — |
| 55157 | 47337 | — | 33701 | 4653 | 1 | $5d_1$ | — |
| — | 47720 | — | — | 4272 | 2? | — | $(s, d)$ |
| 55720 | 47898 | 45067 | 34263 | 4091 | 1 | $5s$ | — |
| — | — | 45886 | 35079 | 3275 | 3 | $6d_3$ | — |
| — | 48745 | — | 35107 | 3246 | 2 | $6d_2$ | — |
| 56599 | 48783 | 45945 | 35143 | 3210 | 1 | $6d_1$ | — |
| 56944 | 49120 | 46288 | — | 2872 | 1 | $6s$ | — |
| — | — | 46769 | 35963 | 2390 | 3 | $7d_3$ | — |
| — | 49613 | — | 35989 | 2364 | 2 | $7d_2$ | — |
| 57464 | 49652 | 46812 | 36009 | 2344 | 1 | $7d_1$ | — |
| 57686 | 49870 | 47037 | — | 2123 | 1 | $7s$ | — |
| — | — | — | 36541 | 1812 | 3 | $8d_3$ | — |
| — | — | — | — | — | — | $8d_2$ | — |
| 58038 | — | — | 36554 | 1799 | 1 | $8d_1$ | — |
| 58184 | — | 47533 | — | 1627 | 1 | $8s$ | — |
| — | — | — | — | — | 3 | $9d_3$ | — |
| — | — | — | — | — | — | $9d_2$ | — |
| 58414 | — | — | — | — | 1 | $9d_1$ | — |
| — | 50703 | 47868 | 37058 | 1292 | 1? | — | — |
| — | — | 51973 | — | — | 3 | — | — |

ausgehender Linien fanden McLennan, Young und McLay[1]) im äußersten Ultraviolett, ebenso vervollständigten sie die Thorsenschen Tripletts. Kurz darauf veröffentlichte analoge Messungen von Thorsen[2])

[1]) J. C. McLennan, J. F. T. Young, A. B. McLay, Transact. Can. **18**, 177, 1924.

[2]) V. Thorsen, Naturw. **12**, 705, 1924.

ergaben nahezu das gleiche Resultat. Da eine ganze Anzahl Linien, besonders im Ultravioletten, noch nicht eingeordnetwerden kann, macht er darauf aufmerksam, daß die bisherige Terminologie des Pb noch nicht als endgültige anzusehen ist. Im folgenden wird versucht, mit Hilfe innerer Quantenzahlen, die den einzelnen Termen zugeordnet werden, das Thorsensche Schema zu prüfen.

Nach Stoner[1]) bilden im Pb-Atom die Elektronen abgeschlossene Untergruppen, die letzten beiden Elektronen werden dabei in der zweiten Untergruppe der $P$-Schale gebunden. Da Atome mit abgeschlossenen Gruppen das Gesamtimpulsmoment 0 haben, wurde dem tiefsten Term im Pb die innere Quantenzahl 0 zugeordnet. Das entspricht auch den Ablenkungsversuchen von Gerlach und Cilliers[2]), die aus dem scharfen unabgelenkten Bilde, das sie bekommen, folgern, daß Blei im Normalzustand unmagnetisch sei. Hat man so für den Normalzustand die innere Quantenzahl 0 festgelegt und versucht nun, den anderen Termen im Pb innere Quantenzahlen zuzuordnen unter Wahrung der Auswahlregel $j = 0, \pm 1$, so kommt man zu dem Schema Tabelle 1. Dabei sind in der ersten Horizontalreihe die Grundterme ($p$-Terme) des Pb-Spektrums in Wellenzahlen angeführt und vertikal die höherliegenden Terme angeordnet. Die Indizes der $p$-Terme deuten nach dem Vorschlag von Sommerfeld[3]) die inneren Quantenzahlen an. In der sechsten Vertikalreihe stehen die inneren Quantenzahlen und in der siebenten Spalte sind die Thorsenschen Serienbezeichnungen angegeben, die mit $X$ bezeichneten Terme sind noch nicht eingeordnet. Aus diesem Wellenzahlenschema geht ohne weiteres hervor, daß die von Thorsen mit $p_1$, $p_2$, $p_3$ bezeichneten Terme ihren Kombinationen und inneren Quantenzahlen nach nicht die Grundterme eines Triplettsystems darstellen können, sondern daß als diese die Terme $p_4$, $p_1$, $p_2$ in früherer Bezeichnung anzusehen sind. Folgende kleine Tabelle stellt die neueren und früheren Bezeichnungen nebeneinander.

| | Tripletterme | | | |
|---|---|---|---|---|
| frühere Bezeichnung | $p_4$ | $p_3$ | $p_2$ | $p_1$ |
| neue " | $p_0$ | $p_1$ | $p_2$ | $P_2$ |

[1]) Stoner, Phil Mag. **48**, 719, 1924.
[2]) W. Gerlach und Cilliers, ZS. f. Phys. **26**, 106, 1924.
[3]) A. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., 8. Kap.

Der frühere Term $p_1$ ist nur zur Unterscheidung von dem jetzt mit $p_2$ bezeichneten Term $P_2$ genannt worden, damit soll aber über seine Natur nichts weiter ausgesagt werden, als daß es sich nach seinen Kombinationen um einen $p$[1])-Term mit $j = 2$ zu handeln scheint.

An dem Schema der Tabelle 1 fällt sofort die wiederkehrende Folge der inneren Quantenzahlen 3, 2, 1, 1 in der Vertikalreihe auf. Die Quantenzahlen 3, 2, 1 entsprechen den drei $d$-Termen der Thorsenschen Serie, die folgende Zahl 1 bestimmt die $s$-Terme der Serie $mp - ms$. Die regelmäßige Wiederkehr dieser Quantenzahlenfolge setzt erst bei dem Term $4s$ ein, denn während $5d_3$ die innere Quantenzahl 3 hat, haben $4d_3$- und $3d_3$ $j = 2$; $3d_2$ hat ferner $j = 1$ statt der erwarteten $j = 2$ und $3d_1$ hat $j = 3$ statt $j = 1$. Da die inneren Quantenzahlen von Gliedern einer Serie gleiche Werte haben müssen, so wird man zu der Ansicht geführt, daß die ersten Glieder der Thorsenschen Serie nicht richtig sind. Es liegt nun nahe, die Terme $3d_1$, $X_2$, $3s$ als die ersten $d$-Glieder aufzufassen und $X_1$ als $3s$, doch würden diese Terme so wenig in die entsprechenden Termfolgen passen, daß dieser Versuch sehr gewagt erscheint. Die eingeklammerten Werte sollen nun einen Versuch darstellen, unter Festhaltung der Richtigkeit der Thorsenschen Serien ihre Anfangsglieder mit den inneren Quantenzahlen in Übereinstimmung zu bringen. Diese Werte fügen sich verhältnismäßig gut mit ihren Rydberg-Korrektionen in die Termfolgen ein. Danach würden die beiden ersten Glieder partiell verkehrt sein, indem $d_3$ erst an dritter, dann an zweiter und von da ab stets an erster Stelle stehen würde. Dabei ist die Linie 2393 A als von $p_2$ ausgehend angenommen worden. Ob etwas derartiges möglich ist, daß die ersten Tripletts einer Serie partiell verkehrt, die anderen aber normal sind, ist natürlich unsicher. Sichere Auskunft über die Natur der Terme können jedenfalls erst Zeemaneffektmessungen bringen[2]). Die Natur des Terms $X_1$ ist z. B. auch noch ganz unbekannt. Der Term $X_2$ scheint mit zwei anderen unklassifizierten Termen einer Folge anzugehören, die $s$- oder $d$-Terme darstellen könnte.

[1]) Daß es sich tatsächlich um einen $p$-Term handelt, hat Herr Pauli auf der Sitzung des Gauvereins Niedersachsen in Göttingen am 10. Februar auseinandergesetzt.

[2]) Wie mich Herr Pauli freundlicherweise brieflich aufmerksam macht, ist der Zeemaneffekt der Linie 4062,25 Å $= P_2 - 3d_1$ von Back angegeben worden, und zwar in dem Buche „Zeemaneffekt und Multiplettstruktur der Spektrallinien" von Back und Landé auf Tafel I, Bild 23. Nach der Beschreibung S. 207 handelt es sich um den Typ $g = \frac{11}{9}$, $j = 2$; $g = \frac{6}{7}$, $j = 1$.

Sie sind in der Tabelle mit ($s$, $d$) bezeichnet. In der Tabelle 1 ist unter den $p$-Termen der von Zumstein[1]), Meissner[2]) und Grotrian[3]) angegebene $p_5$-Term nicht mit aufgenommen, da mir seine Realität zweifelhaft scheint. Meissner fand die im Ultraroten häufig auftretende Wellenzahlendifferenz von 327 cm wieder, wenn er die Linie 3683,6 Å von einem zwischen $p_1$ und $p_2$ liegenden Term nach $2s$ gehen ließ. Grotrian gibt an, daß diese Linie bei etwa derselben Temperatur wie 3639,7 ($p_1 - 2s$) erscheint und nimmt daher an, daß sie von einem $p_1$ benachbarten Term ausgeht. McLennan[4]) gibt weitere von $p_5$ ausgehende Linien an, die aber alle bereits an anderen Stellen im Wellenzahlenschema eingeordnet sind. Auch in Sn fand Zumstein einen entsprechenden Term, und zwar 288 $cm^{-1}$ höher als $p_2$. Wie bei Pb kommt diese kleine Differenz bei einer Reihe von ultraroten Linien vor: die ultravioletten Linien, mit denen McLennan den Term stützt, sind jedoch alle an anderen Stellen eingeordnet. Außer dem zeigt Terenin[5]) in einer soeben erschienenen Arbeit, daß er die Pb-Linie $3684 = 2p_5 - 2s$ in Fluoreszenz nicht beobachten konnte, obgleich er die übrigen ihm spektral zugänglichen Übergänge von $2s$ erhält. Er schließt daraus, daß die Linie einem Übergang nach $2s$ nicht entsprechen kann. Nun gibt Grotrian[3]) für die Linie 2446 Å (von $p_1$ ausgehend) und 2443 Å (noch unbekannten Ursprungs) das gleiche Temperaturgebiet an, ebenso hatte ich bei Absorptionsversuchen mit dünnen explodierenden Pb-Streifen bemerkt, daß diese Linien stets gemeinsam in Absorption auftreten. Danach scheint es durchaus möglich, daß beide Linien vom gleichen Grundterm $p_1$ ausgehen und unter dieser Annahme könnte man die drei Linien 3684, 2443, 2189 Å als zu einer Folge gehörig auffassen, die $s$-Terme darstellen. Damit würde also 3684 von $p_1$ ausgehen. Daß diese Linie stark in sensibilisierter Fluoreszenz[6]) auftritt und 3239 ($2p_1 - 2s$) schwach, könnte auch dafür sprechen, daß 3684 von $p_1$ nach einem tiefer als $2s$ liegenden $s$-Term geht. Daß die Folge nur mit einem der Triplett-$p$-Terme kombiniert, würde verständlich, wenn man den neuen Termen den Wert $j = 0$ zuordnete.

Durch Meissner[2]) sind Gesetzmäßigkeiten im Ultraroten angegeben, die auf das Vorhandensein noch höher angeregter $p$-Terme schließen

[1]) Zumstein, l. c.
[2]) K. W. Meissner, l. c.
[3]) W. Grotrian, l. c.
[4]) McLennan, Young und McLay, l. c.
[5]) Terenin, ZS. f. Phys. **31**, 39, 1925.
[6]) H. Kopfermann, ZS. f. Phys. **21**, 319, 1924.

lassen, ferner scheint es nach Saunders[1]) und Meissner[2]) noch einen über dem $p_3$ liegenden $p$-Term mit der inneren Quantenzahl 0 zu geben. Da der entsprechende Term im Spektrum des Zinns mit Sicherheit vorhanden ist, ist seine Existenz im Bleispektrum doch sehr wahrscheinlich. Der Term würde nach Saunders 8012 $cm^{-1}$ höher als $p_2$ liegen und von ihm würden die drei Linien 5201, 5005 und 4340 Å ausgehen. Es ist mir aber noch nicht gelungen, ihn durch weitere Linien zu stützen.

Das Bogenspektrum des Sn ist weniger häufig untersucht worden als dasjenige von Pb. Die ersten konstanten Schwingungsdifferenzen sind wieder von Kayser und Runge[3]) angegeben. Größere Genauigkeit in den Wellenlängenmessungen wurde dann von Hicks[4]) und Arnolds[5]) erzielt und neue konstante Schwingungsdifferenzen gab später Zumstein[6]) an. Der erste Versuch, Serien im Sn zu finden, rührt von Lohuizen[7]) her, doch ist dieser Versuch als gescheitert zu betrachten. Vor kurzem hat McLennan[8]) gemeinsam mit Young und McLay die Kenntnis des Bogenspektrums von Zinn wesentlich gefördert durch Untersuchungen, die sich bis in die Gegend von 1750 Å erstrecken. In Analogie zu den Serien im Pb gibt er auch im Sn die Serie $mp - ms$ und $mp - md$ eines Triplettsystems an. Die ersten Serienglieder sind wohl richtig, doch sind gegen die Fortsetzung der Serienfolgen einige Bedenken zu erheben. Erstens ist der Gang der Intensitäten der Serienlinien in der Serie $mp - ms$ unverständlich, indem anfänglich die Intensität in gewöhnlicher Weise abnimmt und dann plötzlich starke und schwache Linien miteinander abwechseln. Außerdem scheint mir bei dem Gliede $11s$ die Abweichung von der konstanten Differenz der $p$-Terme doch außerhalb der angegebenen Genauigkeit zu liegen, wie ich aus der photographischen Abbildung des Spektrums am Schlusse der Arbeit zu entnehmen glaube. Auch die Möglichkeit, Linien an zwei verschiedenen Stellen einordnen zu können, erschwert das Feststellen von Serien. Die $d$-Serien von McLennan sind besonders unsicher, da in diesen z. B. die Glieder, die nach $5d_1$ und $5d_2$ führen, gar nicht auftreten. Ferner sind diese Serien mit den

[1]) Saunders, l. c.
[2]) Meissner, l. c.
[3]) Kayser und Runge, l. c.
[4]) Hicks, Analysis of Spectra, S. 313.
[5]) K. Arnolds, ZS. f. wissensch. Photogr. **13**, 313, 1914.
[6]) Zumstein, l. c.
[7]) Lohuizen, ZS. f. wissensch. Photogr. **11**, 397, 1912.
[8]) McLennan, Young und McLay, Trans. Roy. Soc. Can. **28**, 57, 1924.

inneren Quantenzahlen nicht in Einklang zu bringen, z. B. hätten danach $6d_3$ und $6d_1$ beide $j = 1$, können also nicht beide demselben Triplett angehören. Im Schema der Tabelle 2 sind in der gleichen Weise wie bei Pb alle bis jetzt bekannten Frequenzbeziehungen zusammengestellt. Dabei sind die mit * bezeichneten Linien aus nicht publizierten Messungen

Tabelle 2. Wellenzahlenschema des Zinnspektrums.

| $p_0$ | $p_1$ | $p_2$ | $P_2$ | $P_0$ | $j$ | Termbez. n. McLennan |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\Delta\nu = 1692$ | $\Delta\nu = 1735$ | $\Delta\nu = 5186$ | $\Delta\nu = 8549$ | | |
| 34914 | 33222 | 31487 | 26301 | 17752 | 1 | $2s$ |
| — | 36937 | 35201 | 30016 | — | 2 | — |
| 39257 | 37565 | 35829 | 30644 | 22095 | 1 | — |
| — | 41991 | 40255 | 35070 | — | 2 | — |
| — | 42453 | 40717 | 35531 | — | 2 | $3d_3$ |
| 44509 | 42817 | 41081 | 35896 | 27346 | 1 | $3d_2$ |
| — | — | 41148 | 35963 | — | 3 | $3d_1$ |
| — | 45455 | 43919 | 38533 | — | 2 | — |
| — | — | 44060 | 38875 | — | 3 | — |
| — | (46468) | — | 39554 | — | 2*? | — |
| (48225) | (46526) | 44795 | 39609 | 31060 | 1 | $3s$ |
| (48676) | 46979 | 45243 | 40057 | — | 1 oder 2 | — |
| — | 47292 | 45555 | — | 31820 | 1* | — |
| 50129 | 48440 | 46691 | 41513 | 32964 | 1 | — |
| (51014) | 49325 | 47585 | 42398 | — | 1 oder 2 | $4d_3$ |
| — | 49473 | 47735 | — | — | 2 | $4d_2$ |
| 51482 | 49789 | (48049) | — | 35531 | 1* | — |
| — | — | 48326 | 43142 | — | 3 | $4d_1$ |
| — | 50726 | 48995 | 43803 | — | 2 | — |
| 52713* | (51014) | 49286 | 44094 | 35544 | 1 | — |
| 53028 | 51329 | 49599 | 44406 | 35858 | 1 | $4s$ |
| — | 51734 | 49997* | — | — | 2* | — |
| — | 51940 | 50205* | — | — | 2* | — |
| — | — | 51230 | 46042 | — | 3 | — |
| — | 53382 | — | (46468) | — | 2*? | — |
| — | 53444 | — | (46526) | 37974* | 1 | $5s$ |
| — | — | 51842 | — | 38105*? | 1*? | — |
| — | 53602 | 51871*? | 46684 | 38132* | 1 | — |
| — | — | — | 46700 | 38148* | 1* | — |
| 55688 | — | 52268 | — | — | 1 | $6d_3$ |
| — | 53932 | — | — | 38459*? | 1*? | $6d_2$ |
| — | — | 52320 | 47129 | — | 3 | — |
| 55803 | — | — | 47194 | — | 1 | $6d_1$ |
| — | — | 52878 | 47687 | — | 3 | — |
| — | — | — | (48049) | 39496* | 1? | — |
| — | — | 53413 | (48225) | — | 2? | — |
| — | 55285 | — | — | 39815*? | 1*? | — |
| — | — | 53755 | 48569 | 40024 | 1 | — |
| — | — | — | (48676) | 40121 | 1*? | — |
| — | 56167 | 54425 | — | — | 1 oder 2? | $9s$ |
| — | 56408 | 54672 | — | — | 1 oder 2 | $10s$ |
| — | 56702 | 54966 | — | — | 1 oder 2 | — |

von H. Kopfermann und mir entnommen worden[1]). Die von uns gefundenen Terme sind ebenfalls mit * an dem betreffenden $j$-Wert bezeichnet. Unsichere Linien (die Linien sind zum Teil sehr schwach) und Terme sind außerdem mit einem Fragezeichen versehen. Die nur durch eine Linie gestützten Terme von McLennan habe ich weggelassen. Die eingeklammerten Zahlen entsprechen doppelt eingeordneten Linien, zu einer eindeutigen Einordnung reicht die Meßgenauigkeit noch nicht aus. Genau wie bei Pb ist der Normalzustand des Sn-Atoms unmagnetisch, d. h. er hat die innere Quantenzahl 0. Auch Gerlach[2]) gibt für Sn in seinen Atomstrahlversuchen keine Ablenkung an. Die Grundterme in Sn sind $p$-Terme, von denen $p_0$, $p_1$, $p_2$ in Analogie zum Pb wohl zu einem Triplettsystem gehören. Dann sind zwei Terme $P_2$ und $P_0$ vorhanden, für die dasselbe wie beim Pb gesagte gilt. Die Zuordnung der inneren Quantenzahlen ist im Sn längst nicht so eindeutig wie beim Pb, besonders infolge der Möglichkeit doppelter Einordnung von mehreren Linien, auch ist keine so große Gesetzmäßigkeit wie beim Pb zu erkennen. Aus den wenigen Aufnahmen von H. Kopfermann und mir im Gebiet von 2640—2500 Å, die eine größere Anzahl sehr schwacher noch unbekannter Sn-Linien enthielten, kann man schließen, daß im Bereich von 3000—2200 Å noch allerlei an schwachen Sn-Linien zu suchen ist, mit denen man das vorliegende Wellenzahlenschema erst wird ergänzen müssen, bevor an eine sichere Aufstellung von Serien zu denken ist. Vor allem sind auch hier Messungen von Zeemaneffekten nötig, deren Untersuchung geplant ist. Immerhin ist wohl ersichtlich, daß ein ähnliches Triplettsystem wie bei Pb auch hier besteht.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Bogenspektrum des Sn und Pb auf Grund der bisher vorliegenden Arbeiten $p$-Terme die Grundterme darstellen mit den inneren Quantenzahlen 0, 1, 2, 2′ im Pb und 0, 1, 2, 2, 0 im Sn. Es wird vermutet, daß auch im Pb ein weiterer Term mit $j = 0$ existiert. Die Grundterme der Thorsenschen Serien im Pb sind die Terme $p_0$, $p_1$, $p_2$. Auch im Sn ist ein Triplettsystem sehr wahrscheinlich, obgleich Serien noch nicht sicher angegeben werden können.

Göttingen, II. Phys. Inst. der Universität. Februar 1925.

---

[1]) Wir hatten das Bogenspektrum des Sn, vor allem von 2400—1850 Å untersucht, als uns die Arbeit von McLennan bekannt wurde und eine Publikation unserer Messungen überflüssig machte. Zwei Aufnahmen hatten wir im Gebiet 2500—2680 Å gemacht, aus diesen stammen einige der neuen Linien.

[2]) W. Gerlach, Ann. d. Phys. **76**, 163, 1925.

# Die Bewegung eines freien Elektrons im Felde ebener elektromagnetischer Wellen.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

(Eingegangen am 28. Februar 1925.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit[1]) hat O. Halpern versucht, das klassische Analogon des Comptoneffekts im Sinne des Korrespondenzprinzips zu untersuchen. Um dabei die klassischen (oder eher die relativistischen) Bewegungsgleichungen eines freien Elektrons im Felde ebener Lichtwellen zu lösen, benutzt er eine sehr umständliche Methode, die nur approximative Resultate liefert. Nun ist es möglich, diese Gleichungen sehr einfach und zugleich ganz streng zu integrieren, ohne dabei irgend eine spezialisierende Annahme über die Art der Lichtschwingungen einzuführen. Zweck dieser Notiz ist es, die erwähnte Lösung anzudeuten[2]).

Das elektromagnetische Feld ebener Lichtwellen, die sich in der Richtung des Einheitsvektors $n$ fortpflanzen, ist bekanntlich durch die Ausdrücke

$$E = F(t'), \qquad H = [n, E] \tag{1}$$

gegeben. Dabei bedeutet $F(t')$ eine ganz willkürliche (periodische oder unperiodische) Vektorfunktion des Arguments

$$t' = t - \frac{(n, r)}{c} = t - \frac{r_n}{c}, \tag{2}$$

die der Transversalitätsbedingung

$$(n, F) = 0 \tag{3}$$

genügt; $r$ ist der Radiusvektor $\overrightarrow{OP}$ des betrachteten Punktes $P$ in bezug auf einen beliebigen festgehaltenen Punkt $O$, und $t$ die Zeit.

---

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 153, 1924.

[2]) Es sei bemerkt, daß die hier folgenden Resultate von mir bereits 1922 aufgestellt worden sind beim Versuch, ältere Comptonsche Experimente über die Zerstreuung der $\gamma$-Strahlen zu erklären. Das Manuskript meiner Arbeit war damals der Redaktion des Philosophical Magazine geschickt, ist aber aus mir unbekannten Gründen ungedruckt geblieben und auch nicht an mich zurückgesandt. Meine Anfragen blieben ebenfalls ohne jede Antwort.

Die Bewegungsgleichung eines freien Elektrons, das sich im Augenblick $t$ im Punkte $P$ befindet, lautet (in vektorieller Schreibweise):

$$\frac{d}{dt}(mv) = e\left\{E(t') + \left[\frac{v}{c}, H(t')\right]\right\}, \tag{4}$$

wo $e$ die Ladung, $v = \frac{dr}{dt}$ den Vektor der Geschwindigkeit und

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - v^2/c^2}} \tag{5}$$

die Masse des Elektrons bedeuten [1]).

Bilden wir das skalare Produkt von (4) mit $v$, so ergibt sich die Energiegleichung

$$\frac{dT}{dt} = e(E, v). \tag{6}$$

Hier ist $T = c^2(m - m_0)$ der bekannte relativistische Ausdruck für die kinetische Energie des Elektrons.

Mittels der Beziehung $H = [n, E]$ kann man Gleichung (4) in folgender Form umschreiben:

$$\frac{d}{dt}(mv) = e\left\{E\left(1 - \frac{(n, v)}{c}\right) + \frac{n}{c}(E, v)\right\}. \tag{7}$$

Multiplizieren wir diese Gleichung skalar mit dem konstanten Richtungsvektor $n$ und beachten, daß $(n, E) = 0$ und $n^2 = 1$, so erhalten wir:

$$\frac{d}{dt}(mv_n) = \frac{e}{c}(E, v), \tag{8}$$

d. h. wegen (6),

$$\frac{d}{dt}(mv_n) = \frac{1}{c}\frac{dT}{dt}.$$

Ist die Geschwindigkeit des Elektrons im Augenblick $t = 0$ (wo die Wellen es erst angreifen) gleich Null, so wird

$$mv_n = \frac{1}{c}T; \tag{9}$$

Man sieht also, daß die Bewegungsgröße des Elektrons in Richtung der Lichtstrahlen immer proportional seiner kinetischen Energie bleibt

---

[1]) Dabei wird die „Reibungskraft" $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d^2v}{dt^2}$ unberücksichtigt gelassen. Es scheint mir aber sehr zweifelhaft, daß eine solche Kraft wirklich existiere. Ich glaube einige Gründe zu haben, um Gleichung (4) als ganz exakt zu betrachten. Vgl. dazu meine bald erscheinende Arbeit zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen.

(wie gewiß zu erwarten war, da dieselbe Relation für die elektromagnetische Energie und Bewegungsgröße des Wellenfeldes gelten muß). Diese mechanische Bewegungsgröße des Elektrons kann man wohl als den Effekt des Strahlendruckes betrachten.

Setzen wir in (9) $T = c^2(m - m_0)$ ein, so erhalten wir:

$$\sqrt{1 - v^2/c^2} = 1 - \frac{v_n}{c}, \tag{10}$$

oder, da $1 - \frac{v_n}{c} = \frac{d}{dt}\left(t - \frac{(n,r)}{c}\right) = \frac{dt'}{dt}$,

$$\frac{dt'}{dt} = \sqrt{1 - v^2/c^2}\,. \tag{11}$$

Diese merkwürdige Beziehung zeigt, daß das Argument $t'$, welches die Lichtphase im Punkte $P$ für den Augenblick $t$ bestimmt, identisch ist mit der Eigenzeit

$$\tau = \int_0^t \sqrt{1 - v^2/c^2}\, dt$$

des betrachteten, durch die Wellen angegriffenen freien Elektrons.

Subtrahiert man die mit dem Vektor $n$ multiplizierte Gleichung (8) von (7), so wird

$$\frac{d}{dt} m v_s = e E(t')\left(1 - \frac{v_n}{c}\right),$$

wo $v_s = v - n v_n$ die transversale Projektion der Geschwindigkeit (auf die Wellenebene) bedeutet. Wegen der Beziehungen

$$1 - v_n/c = \frac{dt'}{dt}$$

und

$$m v_s = m_0 \frac{dt}{dt'} v_s = m_0 \frac{dt}{dt'} \frac{dr_s}{dt} = m_0 \frac{dr_s}{dt'} \quad (r_s = r - n r_n)$$

nimmt diese Gleichung die folgende Form an:

$$\frac{d^2 r_s}{dt'^2} = \frac{e}{m_0} E(t').$$

Daraus folgt durch zweimalige Integration in bezug auf die Phasen- oder Eigenzeit $t'$:

$$r_s = \frac{e}{m_0} E^{(-2)}(t') \tag{12}$$

mit den Bezeichnungen:

$$E^{-1}(t') = \int_0^{t'} E(t')\, dt', \qquad E^{-2}(t') = \int_0^{t'} E^{-1}(t')\, dt'. \tag{12a}$$

Es ist nun leicht, die longitudinale Projektion des Radiusvektors ($r_n$) zu berechnen.

Aus (10) erhält man nämlich durch Quadrieren

$$\beta^2 = \beta_s^2 + \beta_n^2 = 2\beta_n - \beta_n^2,$$

wo $\beta = \frac{v}{c}$ bedeutet, oder

$$\beta_s^2 = 2\beta_n(1 - \beta_n),$$

d. h.

$$\frac{\beta_n}{1 - \beta_n} = \frac{1}{2}\left(\frac{\beta_s}{1 - \beta_n}\right)^2.$$

Da nun

$$\frac{\beta_n}{1 - \beta_n} = \frac{1}{c}\frac{dr_n}{dt}\cdot\frac{dt}{dt'} = \frac{1}{c}\frac{dr_n}{dt'} \quad \text{und} \quad \frac{\beta_s}{1 - \beta_n} = \frac{1}{c}\frac{dr_s}{dt}\cdot\frac{dt}{dt'} = \frac{1}{c}\frac{dr_s}{dt'},$$

so folgt mittels (12) und (12a)

$$r_n = \frac{e^2}{2cm_0^2}\int_0^{t'}\left(E^{-1}(t')\right)^2 dt'. \tag{13}$$

Aus (13) und (9) ergibt sich ferner der folgende Ausdruck für die kinetische Energie des Elektrons:

$$T = \frac{1}{2}\frac{e^2}{m_0}\left(E^{-1}(t')\right)^2. \tag{14}$$

Es sei bemerkt, daß sich ganz ähnliche Formeln ergeben würden, falls man einerseits von der relativistischen Variation der Masse, andererseits von der Wirkung des magnetischen Feldes der Lichtwellen auf das Elektron absähe. Dabei müßte man einfach die Eigenzeit (oder Phasenzeit) $t'$ durch die gewöhnliche Zeit $t$ ersetzen und die Bewegung des Elektrons auf eine konstante Wellenebene reduzieren. Diese eigenartige Relation zwischen dem auf das Elektron ausgeübten „Lichtdruck" ebener elektromagnetischer Wellen und der relativistischen Variation seiner Masse scheint mir bisher noch nicht beachtet zu sein.

Auf die Beziehung dieser Ergebnisse zur korrespondenzmäßigen Deutung des Comptoneffekts wollen wir hier nicht eingehen, da dies schon von O. Halpern bei der Diskussion der der approximativen Lösung entsprechenden Lichtzerstreuung geschehen ist.

Es mag nur auf eins hingewiesen werden: Vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips muß man aus unseren Betrachtungen schließen, daß eine lichtelektrische Wirkung im üblichen Sinne auf freie Elektronen unmöglich ist, da gemäß der obigen (klassischen) Theorie die Energie, welche vom Elektron aus dem elektromagnetischen Felde

ausgesaugt wird, proportional dem Quadrate der Feldstärke, also unbedeutend klein und sich im Falle harmonischer Schwingungen, dem Quadrate der Frequenz umgekehrt proportional ergibt. Diese Beziehung hat mit der wirklich beobachteten offenbar nichts zu tun.

Wenn also der lichtelektrische Effekt nur bei gebundenen Elektronen stattfinden kann, so muß er im Sinne des Korrespondenzprinzips einem Resonanzeffekt entsprechen. Diese Folgerung wird durch die wohlbekannten Absorptionskurven der Röntgenstrahlen (d. h. die Abhängigkeit ihrer Absorptionskoeffizienten von der Wellenlänge) mit großer Deutlichkeit bestätigt.

Leningrad, Physikal.-Techn. Röntgeninstitut, Februar 1925.

# Untersuchung über das Bandenspektrum des Quecksilbers.

Von **E. Hulthén** in Lund.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 11. Februar 1925.)

Das Bandenspektrum des Quecksilbers ist während der letzten Jahre vom theoretischen wie auch vom experimentellen Standpunkt mehrmals untersucht worden. Da das Spektrum nur teilweise publiziert ist und um die unten vorgeschlagenen Strukturanordnungen, die in mehreren Punkten von theoretischem Interesse sein dürften, zu beleuchten, ist vom Verfasser ein möglichst vollständiges Messungsmaterial gegeben. Nur solche Daten sind ausgelassen, die spektroskopisch als Wiederholungen zu betrachten sind.

§ 1. Aus den Untersuchungen von Franck und Grotrian geht hervor, daß im Quecksilberdampf, der im Normalzustand als einatomiges Gas anzusehen ist, bei geeigneten thermischen und elektrischen Verhältnissen sich metastabile $Hg_2$-Dipole ausbilden. Auch wird das kontinuierliche Quecksilberspektrum diesem Molekül zugeschrieben. Daneben emittiert das Quecksilber ein Bandenspektrum, das schon bei mäßiger Dispersion in scharfe Linien aufgelöst wird. Aus der Struktur dieser Banden läßt sich ermitteln, daß der Träger des Spektrums ein viel kleineres Trägheitsmoment hat, als nach den Dimensionen eines $Hg_2$-Dipols zu erwarten wäre. Ähnliche Verhältnisse bestehen bei den Bandenspektra von Zn und Cd. Nun hat Kratzer[1]) gezeigt, daß die aus der Struktur der Banden berechneten Trägheitsmomente in guter Übereinstimmung mit der Annahme sind, daß wir es hier mit den Spektren der Metallhydride zu tun haben. Wie auch von Mulliken[2]) hervorgehoben wird, würde die Wahl jedes anderen Trägers des Spektrums (z. B. HgN) zu einem merkbaren Isotopeneffekt der Linien führen, was gegen die Aufnahmen bei größter Auflösung der Banden spricht. Die allerletzten Untersuchungen über die Emissionsbedingungen der Banden stützen in ausgezeichneter Weise die Annahme von Kratzer.

Geeignete Emissionsbedingungen für das Bandenspektrum des Quecksilbers sind die folgenden: Der Quecksilberdampf destilliert bei niedrigem Druck (etwa 0,1 bis 1 mm) durch die enge Kapillare eines Quarzrohres, das mit nichtkondensierten Entladungen betrieben wird. Die Lichtquelle enthält noch nach stundenlangem Evakuieren Spuren von Feuchtigkeit,

---

[1]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **71**, 72, 1923.
[2]) R. Mulliken, Nature **113**, 489, 1924.

wie das Vorhandensein der Wasserdampfbande bei $\lambda$ 3064 in den Spektrogrammen zeigt. Werden nun mäßig kondensierte Entladungen benutzt (Kapazität von etwa 700 cm), so verschwinden die Banden, treten aber wieder auf, wenn ein langsamer Strom von Wasserstoff die Kapillare durchströmt. Wird die Kapazität gesteigert, so treten die Banden wieder zurück und das linienreiche Funkenspektrum der Atome dominiert [1]).

Unsere Hauptaufgabe ist, das aus etwa 2000 Linien bestehende Bandenspektrum, wenn möglich, in ein System zusammenzufassen. Ansätze sind schon gemacht, gelten aber nur für die drei stärksten Banden im Spektrum, die von Kratzer [2]) den folgenden Kernschwingungszuständen zugeteilt wurden:

$$\lambda\,4219 : n = 0,\ p = 1,$$
$$\lambda\,4017 : n = 0,\ p = 0,$$
$$\lambda\,3728 : n = 1,\ p = 0.$$

$n$ und $p$ bezeichnen hier die Kernschwingungszahlen der Anfangs- bzw. Endzustände. Die Strukturuntersuchungen gründen sich auf die ausgezeichnet guten Messungen von Liese [3]) über das Gebiet 4219 bis 3728 und auf die vom Verfasser [4]) gegebenen Messungen der Bande 3728. Außer den so eingeordneten Linien ist nach beiden Seiten im Spektrum sowie auch in den Tabellen von Liese zwischen 4500 bis 3100 eine große Zahl von Banden vorhanden, deren Struktur und Stellung im System noch unbekannt sind.

Ehe wir hierüber weiter berichten, wollen wir etwas über die Struktur der bis jetzt untersuchten Banden aussagen. Die Banden werden aus sechs Serien, $P_1$, $P_2$, $Q_1$, $Q_2$, $R_1$, $R_2$, aufgebaut, wovon $P_1$, $P_2$ und $Q_1$ nach Rot abschattierte Kanten bilden. Die Serienanordnung geht aus Fig. 1 hervor. Den zwischen den Serien geltenden Kombinationsbeziehungen werde genügt, wenn man ansetzt:

$$\left.\begin{aligned} P_1(m) &= F_1(m-1) - f_1(m), \qquad R_1(m) = F_1(m+1) - f_1(m), \\ P_2(m) &= F_2(m-1) - f_2(m), \qquad R_2(m) = F_2(m+1) - f_2(m), \\ Q_1(m) &= F_2(m) - f_1(m), \\ Q_2(m) &= F_1(m) - f_2(m). \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

Wie Kratzer feststellen konnte, fehlen alle und nur die Linien, für die die Quantenzahl $m$, der Gesamtimpuls des Moleküls, im Anfangs- oder

[1]) E. Hulthén, C. R. September 1924.
[2]) l. c.
[3]) E. Liese, ZS. f. wiss. Photogr. **11**, 349, 1913.
[4]) Hulthén, Über die Kombinationsbeziehungen unter den Bandenspektra. Dissert. Lund 1923.

Endzustand Null ist. Über eine Variation des Schemas (1) werden wir an anderer Stelle im Zusammenhang mit einer Untersuchung über den Zeemaneffekt der Banden berichten.

§ 2. Von den in § 1 erwähnten Annahmen betreffs der Kernschwingungszahlen ausgehend, können wir jetzt die Linien einer neuen Bande $n = 1$, $p = 1$ berechnen:

$$\nu = \nu_{3728} - \nu_{4017} + \nu_{4219}.$$

Die Frequenzen der so berechneten Linien wurden den Tabellen von Liese entnommen und bilden eine schwache Bande bei $\lambda$ 4050 [1]). Um nun das System zu erweitern, wurden vom Verfasser das langwellige Gebiet des Spektrums photographiert und die Banden 4395 und 4520 gemessen. Die Frequenzen und Intensitätsangaben der Linien sind im Anfang unserer Haupttabelle 9 gegeben. Die Analyse der Banden zeigt, daß sie demselben Anfangszustand $n = 0$ wie die Banden 4017 und 4219 angehören. Wegen der großen Auflösung (zweiter und dritter Ordnung eines 6,5 m-Konkavgitters) und der Reinheit des Spektrums läßt sich hier das Ausfallen der Übergänge in oder von dem nichtrotierenden Molekül mit gesteigerter Gewißheit konstatieren. Weiter schließen wir aus dem Verlauf der Differenzen

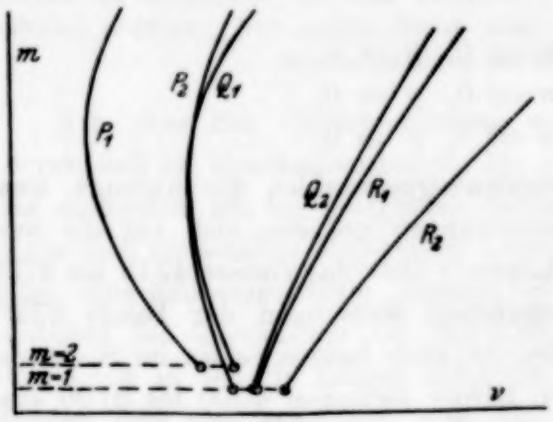


Fig. 1.

$$\left.\begin{aligned} R_1(m-1) - P_1(m+1) &= f_1(m+1) - f_1(m-1) = \Delta f_1(m), \\ R_2(m-1) - P_2(m+1) &= f_2(m+1) - f_2(m-1) = \Delta f_2(m) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

(Tabelle 1), daß die vier Banden der Reihe nach den Endzuständen $p = 0$, 1, 2, 3 angehören. In der Bande 4395 und noch mehr in der Bande 4520 treten die Kanten nicht mehr so ausgeprägt hervor. Dies Verhältnis ist auf die beträchtliche Zunahme der Trägheitsmomente des Moleküls mit den Kernschwingungszahlen zurückzuführen und steht also in gutem Einklang mit unserer Annahme betreffs der Endzustände. In Fig. 2 sind die Differenzen von Tabelle 1 graphisch dargestellt. In der Abweichung dieser Kurven von einer Geraden erkennen wir die Deformation

[1]) C. R. September 1924.

des Moleküls während der Rotation, welche Deformation für die Zustände stark erregter Kernschwingungen in hohem Grade vorhanden ist. Extrapolieren wir den Verlauf der Kurven auf den Wert $p = 4$, so bekommen wir eine (gestrichelte) Kurve, die bei etwa $m = 6$ negative Werte der Differenzen liefert, was hinsichtlich der inneren Stabilität im Molekül unmöglich wäre [1]). Die Aufnahmen mit einem lichtstarken Spektrographen zeigen tatsächlich eine linienarme Bande, deren Linien in einem Kopf bei 4552 enden. Die wenig genauen Angaben über die Wellenlängen dieser Bande sind in Tabelle 2 gegeben. Eine jeweilige sechste Bande dieser Bandenreihe würde schon eine „Kante der Kanten" passieren und nach kürzeren Wellen liegen. Die Nullinien dieser interessanten Bandenreihe sind hier gegeben:

4017 : 24 933,9,
4219 : 23 730,2,
4395 : 22 764,6,
4520 : 22 132,2,
4552 : 21 960 ?.

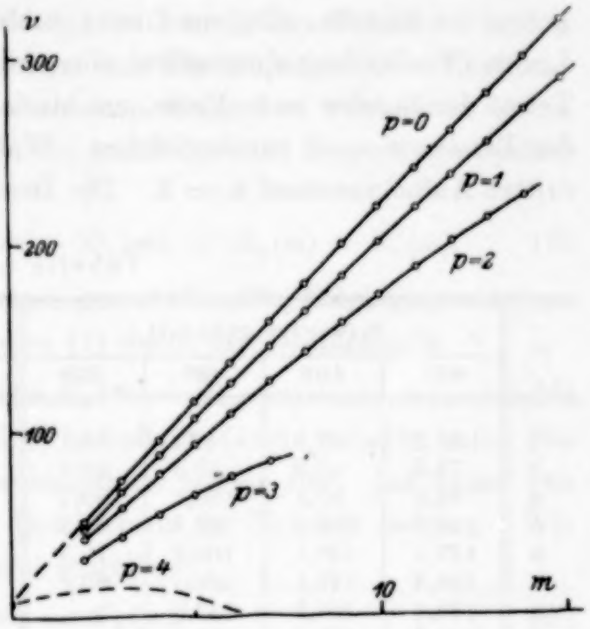



Fig. 2.

Nehmen wir $p = 4$ als obere Grenze der Kernschwingungen an, so ergibt sich für das Potential $U(r_0)$ der Atomkerne in der Ruhelage $r_0$

$$-U(r_0) = 0{,}37 \text{ Volt},$$

welcher Wert der Dissoziationsenergie der nichterregten HgH-Moleküle entspricht. Diese Grenze kann aber, wie weiter unten aus Tabelle 8

[1]) Diese Bandenreihe bildet eine vortreffliche Illustration zu einer Diskussion zwischen Tartakowsky in der ZS. f. Phys. **24**, 98, 1924, und Kratzer, ebenda **26**, 40, 1924, über das Vorhandensein einer eventuellen „Verstimmung" der Kernschwingungen bei hohen Quantenzahlen. Unsere Resultate sind hier im Einklang mit den Ansichten von Kratzer, wonach der Betrag der Kernschwingungsenergie nur durch eine Ionisierung des Moleküls begrenzt wird. Siehe auch E. Hulthén und G. Johansson, Untersuchungen über das zweite positive Stickstoffspektrum, ZS. f. Phys. **26**, 310, 1924.

hervorgeht, um mehr als 50 Proz. von der Rotations- und Kernschwingungsenergie des Moleküls überschritten werden [1]).

Eine hiermit analoge Bandenreihe bildet die Übergänge von $n = 1$ in $p = 0, 1, 2, 3, 4$. Als erste Bande dieser Reihe steht, wie schon im § 1 erwähnt wurde, die Bande $\lambda$ 3728 ($\nu_0 = 26\,873{,}6$). Die übrigen Banden sind 3917, 4052 und 4154. Die Spuren einer letzten Bande ($p = 4$) sind bei 4200 zu finden. In § 6 werden wir eine Methode angeben, wonach sich die Linien des Spektrums identifizieren lassen. So gelang es beinahe, alle von Liese publizierten, aber nicht aufgeklärten Linien (Vorbanden) einwandfrei einzuordnen. Wir unterlassen hier, die Terme der Banden zu isolieren, um sie in üblicher Weise mit den Termen der Banden $n = 0$ zu vergleichen Wahrscheinlich gibt es noch einen dritten Anfangszustand $n = 2$. Die Banden, welche mit den Übergängen

Tabelle 1.

| $m$ | $R_1(m-1)-P_1(m+1)$ | | | | $R_2(m-1)-P_2(m+1)$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 4017 | 4219 | 4395 | 4520 | 4017 | 4219 | 4395 | 4520 |
| 2 | 51,8 | 47,6 | 42,4 | 31,1 | 34,7 | 31,5 | 27,1 | 20,0 |
| 3 | 73,3 | 67,3 | 59,3 | 42,9 | 55,9 | 51,2 | 44,6 | 31,7 |
| 4 | 94,8 | 87,1 | 76,4 | 55,7 | 77,6 | 70,9 | 61,9 | 44,9 |
| 5 | 116,2 | 106,6 | 93,3 | 65,9 | 98,8 | 90,3 | 78,8 | 56,5 |
| 6 | 137,1 | 126,1 | 109,9 | 76,5 | 120,3 | 110,0 | 95,5 | 67,5 |
| 7 | 158,3 | 145,1 | 126,4 | 83,8 | 141,4 | 129,3 | 113,3 | — |
| 8 | 179,4 | 164,3 | 142,6 | — | 162,5 | 148,4 | 128,4 | — |
| 9 | 200,3 | 183,2 | 158,2 | — | 183,2 | 167,4 | 144,9 | — |
| 10 | 220,9 | 201,8 | 173,4 | — | 203,7 | 186,1 | 160,0 | — |
| 11 | 241,4 | 220,0 | 188,1 | — | 224,5 | 204,6 | 175,1 | — |
| 12 | 261,6 | 237,8 | 202,1 | — | 244,8 | 222,8 | 189,5 | — |
| 13 | 281,5 | 255,7 | 215,2 | — | 264,9 | 240,6 | 203,2 | — |
| 14 | 301,1 | 273,1 | 226,9 | — | 284,7 | 258,3 | 215,9 | — |
| 15 | 320,7 | 289,9 | — | — | 304,5 | 275,4 | 227,0 | — |
| 16 | 339,7 | 306,5 | — | — | 323,2 | 292,0 | 236,1 | — |
| 17 | 358,5 | 322,2 | — | — | 342,5 | 308,1 | — | — |
| 18 | 376,9 | 337,2 | — | — | 361,3 | 323,6 | — | — |
| 19 | 394,9 | 351,4 | — | — | 379,4 | 338,4 | — | — |
| 20 | 412,5 | 364,9 | — | — | 397,2 | 352,2 | — | — |
| 21 | 429,6 | 378,2 | — | — | 414,6 | 367,1 | — | — |

Tabelle 2. $\lambda$ 4550.

| | | | |
|---|---|---|---|
| 4521,7 | 4528,0 | 4537,2 | 4546,5 |
| 22,7 | 32,0 | 40,1 | 47,2 |
| 25,0 | 33,1 | 42,3 | 48,9 |
| 26,3 | — | 44,3 | 51,7 |

[1]) Wir verweisen hier auf eine Untersuchung von M. Born und J. Franck: Bemerkungen über die Dissipation der Reaktionswärme. Ann. d. Phys. **76**, 225, 1925.

von diesem Zustand in $p = 0, 1, \ldots$ korrespondieren, fallen aber im Spektrum sehr ungünstig aus, da sie überall von stärkeren Banden überlagert werden.

Einen Überblick über das hier behandelte System gibt uns das Niveauschema in Fig. 3, wo die Niveaus doppelt gezeichnet sind, um die Terme des Schemas (1) zu markieren.

§ 3. Im kurzwelligen Gebiet des Spektrums, zwischen $\lambda$ 3900 und $\lambda$ 3100, gibt es einige Banden, unter denen die bei 3500 und 3275 die stärksten sind. Die Serien dieser Banden sind in den Tabellen 3 und 4 aufgestellt. Für diese Banden gelten nun alle diejenigen Kombinationsbeziehungen, die aus Schema (1) abzuleiten sind, aber wir können hierzu noch eine neue Beziehung fügen, die nicht für das langwellige System gültig war:

$$P_2(m) - P_1(m) = Q_2(m) - Q_1(m) = R_2(m) - R_1(m). \qquad (3)$$

In Tabelle 5 sind diese Beziehungen geprüft [1]). Die Folgerungen daraus lassen sich in dem Emissionsschema (1) durch die Bedingungen

$$F_1(m) = F_2(m) + C \qquad (4)$$

ausdrücken, wo $C$ eine von $m$ nicht beeinflußte Größe angeben soll. Die Strukturuntersuchungen der Bandenspektra zeigen aber, daß keine von der Rotation nicht beeinflußte Energieform im Molekül besteht. Wir können daher (4) vereinfachen und schreiben:

$$F_1(m) = F_2(m). \qquad (4')$$

Daß eine Termaufspaltung jedoch latent vorliegt, zeigen die weiter unten zu besprechenden Störungen in diesen Banden.

Bilden wir die Differenzen $\Delta f_1$ und $\Delta f_2$ (2), so ergibt sich, daß die Banden 3500 und 3275 demselben Endzustand $p = 0$ angehören wie die Banden 3728 und 4017 des langwelligen Systems.

Die Nullfrequenzen der Banden sind:

$$3500 : 28617{,}1, \qquad 3274 : 30602{,}8,$$

woraus hervorgeht, daß ihre Differenz von derselben Größenordnung wie die Kernschwingungsdifferenz zwischen $n = 0$ und $n = 1$ im langwelligen System ist. Wir schreiben darum den Banden 3500 und 3275 zwei Kernschwingungszustände $n' = 0$ bzw. $n' = 1$ einer neuen Elektronenkonfiguration zu, von welcher Übergänge nach $p = 0, 1, \ldots$ vor-

[1]) Die Banden 4300 und 4500 von Cadmium gehorchen auch dieser Relation, das Band 4500 nur angenähert. Eine umfassende Untersuchung dieses Spektrums hat im hiesigen Institut begonnen.

Tabelle 3. $\lambda$ 3500.

| $m$ | $P_1$ | $P_2$ | $Q_1$ | $Q_2$ | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | — | — | 28630,8* | 28640,9 |
| 2 | — | — | 28611,8 | 28628,9 | 44,8 | 62,3 |
| 3 | 28581,2* | 28606,6* | 13,6* | 39,7 | 60,1* | 85,8* |
| 4 | 71,6 | 06,6* | 18,0 | 52,5 | 77,4* | 712,1 |
| 5 | 65,6* | 08,7 | 24,8 | 68,0 | 97,2* | 39,7 |
| 6 | 61,9* | 13,6* | 34,2 | 85,8* | 720,1* | 72,7* |
| 7 | 60,2 | 20,6 | 46,3 | 706,5 | 45,0* | 805,3 |
| 8 | 61,9* | 30,8 | 60,1* | 29,5 | 72,7* | 41,2 |
| 9 | 65,6* | 43,1 | 77,4 | 55,0 | 802,8* | 81,1 |
| 10 | 72,2 | 58,0 | 96,2 | 83,1 | 33,8 | 922,3* |
| 11 | 81,2* | 77,4* | 720,1* | 818,4 | 71,5 | 65,0 |
| 12 | 92,1 | 97,2 | 45,0* | 48,1 | 908,7 | 29010,7* |
| 13 | 609,8 | 720,1* | 72,7* | 84,0 | 49,0 | 60,0 |
| 14 | 27,0 | 46,3 | 802,8* | 922,3* | 91,9 | 110,9 |
| 15 | 48,0 | 74,9 | 36,1* | 63,6* | 29037,5 | 65,0 |
| 16 | 71,4 | 806,6 | 72,5 | 29007,9 | 86,4* | 221,6 |
| 17 | 98,5 | 41,2 | 912,2 | 55,3 | 137,1 | 80,6 |
| 18 | 727,6 | 78,7* | 53,1 | 104,9 | 91,7 | 342,6 |
| 19 | 60,5 | 919,5 | 98,1 | 57,8 | 248,6 | 407,6 |
| 20 | 96,3 | 63,6* | 29046,6 | 213,5 | 308,4 | 75,1 |
| 21 | 836,1* | 29010,7* | 97,9 | 72,5* | 71,7 | 545,7 |
| 22 | 78,7* | — | 152,3* | 334,8 | 437,5 | 619,8 |
| 23 | 924,9 | 114,5 | 210,4 | 400,4 | 507,5 | 96,8 |
| 24 | 74,8 | 72,0 | 72,5* | 69,2 | 80,5 | 777,0 |
| 25 | 29029,9 | 233,4 | 337,4 | 541,6 | 657,5 | 860,7 |

Tabelle 4. $\lambda$ 3274.

| $m$ | $P_1$ | $P_2$ | $Q_1$ | $Q_2$ | $R_1$ | $R_2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — | — | 30596,6* | 30605,3* | — | 30623,0* |
| 2 | 30576,7 | 30593,3* | 93,3* | 11,7* | 30624,9* | 42,3* |
| 3 | 63,4 | 90,1* | 93,3* | 19,4 | 38,4 | 64,4 |
| 4 | 51,7 | 86,2 | 96,6* | 31,1 | 53,7* | 88,7 |
| 5 | 44,0 | 87,3* | 601,6* | 44,6 | 71,6* | 30715,2* |
| 6 | 38,2 | 90,1* | 08,5 | 60,2 | 91,8* | 43,5* |
| 7 | 34,3* | 95,0 | 17.6 | 78,2 | 713,3 | 73,6 |
| 8 | 33,5 | 601,6* | 29,1 | 97,9 | 37,4 | 806,3 |
| 9 | 34,3* | 11,7* | 42,3* | 720,0 | 63,4* | 40,5 |
| 10 | 37,3 | 23,0* | 57,9 | 43,5* | Anom. | 77,6 |
| 11 | 42,5 | 36,5 | 76,2 | Anom. | 822,1 | 915,9 |
| 12 | Anom. | 53,7 | 96,2 | 799,2* | 54,4 | 56,9 |
| 13 | 560,7 | 71,6* | 718,4 | 829,5 | 89,0 | 31000,0 |
| 14 | 73,0 | 91,8* | 43,5* | 62,5 | 925,8 | 44,8 |
| 15 | 87,3* | 715,2* | 70,1 | 97,6 | 64,9 | — |
| 16 | 605,3* | 40,6 | 99,2* | 935,2 | 31006,4 | — |
| 17 | 24,9* | 68,3 | 831,6* | 75,3 | 50,1 | — |
| 18 | 47,7 | 99,2* | 65,8 | 31017,7 | — | — |
| 19 | 73,3 | 831,6* | 903,0 | 62,6 | — | — |
| 20 | 701,3 | 68,1 | 42,9 | — | — | — |
| 21 | — | 906,5 | 85,0 | — | — | — |

* = Überlagert.

Tabelle 5.

| $m$ | $P_2 - P_1$ | | $Q_2 - Q_1$ | | $R_2 - R_1$ | | $M$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 3500 | 3274 | 3500 | 3274 | 3500 | 3274 | |
| 1 | — | — | — | 8,7 | 10,1? | — | 8,7 |
| 2 | — | 16,6 | 17,1 | 18,4 | 17,5 | 17,4 | 17,5 |
| 3 | 25,4 | 26,7 | 26,1 | 26,1 | 25,7 | 26,0 | 26,0 |
| 4 | 35,0 | 34,5 | 34,5 | 34,5 | 34,7 | 35,0 | 34,6 |
| 5 | 43,1 | 43,3 | 43,2 | 43,0 | 42,5 | 43,6 | 43,2 |
| 6 | 51,7 | 51,9 | 51,6 | 51,7 | 50,6 | 51,7 | 51,6 |
| 7 | 60,4 | 60,7 | 60,2 | 60,6 | 60,3 | 60,3 | 60,4 |
| 8 | 68,9 | 68,1 | 69,4 | 68,8 | 68,5 | 68,9 | 68,8 |
| 9 | 77,5 | 77,4 | 77,6 | 77,7 | — | 77,1 | 77,6 |
| 10 | 85,8 | 85,7 | — | 85,6 | — | — | 85,7 |
| 11 | — | 94,0 | — | — | 93,5 | 93,8 | 93,8 |
| 12 | — | — | 103,1 | 103,0 | 102,0 | 102,5 | 102,6 |
| 13 | 110,3 | 110,9 | 111,3 | 111,1 | 111,0 | 111,0 | 110,9 |
| 14 | 119,3 | 118,8 | 119,5 | 119,0 | 119,0 | 119,0 | 119,0 |
| 15 | 126,9 | 127,9 | 127,5 | 127,5 | 127,5 | — | 127,5 |
| 16 | 135,2 | 135,3 | 135,4 | 136,0 | 135,2 | — | 135,4 |
| 17 | 142.7 | 143,4 | 143,1 | 143,7 | 143,5 | — | 143,2 |
| 18 | 151.1 | 151,5 | 151,8 | 151,9 | 150,9 | — | 151,5 |
| 19 | 159,0 | 158,3 | 159,7 | 159,6 | 159,0 | — | 159,1 |
| 20 | 167,3 | 166,8 | 166,9 | — | 166,7 | — | 166,9 |
| 21 | 174,6 | — | 174,6 | — | 174,0 | — | 174,6 |
| 22 | — | — | 182,5 | — | 182,3 | — | 182,2 |
| 23 | 189,6 | — | 190,0 | — | 189,3 | — | 189,6 |
| 24 | 197,2 | — | 196,7 | — | 197,5 | — | 197,2 |
| 25 | 203,5 | — | 204,2 | — | 203,2 | — | 203,5 |

kommen. Den Zustand $p = 0$ wollen wir als Normalzustand des HgH-Dipols bezeichnen.

Wie im langwelligen System suchen wir jetzt die Banden der Übergänge von $n' = 0$ und $n' = 1$ nach $p = 0, 1, 2, 3, 4$. Die Linien dieser Banden sind für $n' = 0$ in der Haupttabelle identifiziert. Auch die Banden der entsprechenden Übergänge von $n' = 1$ sind im Spektrum vorhanden. ihre Linien sind aber wegen Platzersparnis in den Tabellen ausgelassen: In Fig. 3 sind die Banden des Systems zusammengestellt, wobei die ausgelassenen Banden durch gestrichelte Pfeile angegeben sind.

§ 4. Wir sind jetzt imstande, die von Kratzer[1]) über das Quecksilber und damit analoge Bandenspektra entwickelte Theorie von einer neuen Seite zahlenmäßig zu beleuchten. Um die Termgrößen des Schemas (1) zu erklären, nimmt Kratzer an, daß das resultierende Impulsmoment der Elektronenbewegung im Molekül die Richtung des Gesamtimpulsmomentes hat, und er berechnet so den gegenseitigen Einfluß der Rotation und der Elektronenbewegung. Um den Gedankengang, der

[1]) l. c.

diesen Gesichtspunkten zugrunde liegt, zu fixieren, wollen wir die Partialfrequenzen der Serien in folgender Weise schreiben:

$$\left.\begin{aligned} P_1 &= \nu_0 - o_m - \omega_m, & Q_1 &= \nu_0 - o_m, & R_1 &= \nu_0 - o_m + \omega_m, \\ P_2 &= \nu_0 + o_m - \omega_m, & Q_2 &= \nu_0 + o_m, & R_2 &= \nu_0 + o_m + \omega_m, \end{aligned}\right\} \quad (1')$$

wo $\nu_0$, $o$ und $\omega$ die Partialfrequenzen des Leuchtelektrons, des Elektronensystems und der Molekülrotation bedeuten. Das Schema gibt einen korrespondenzmäßigen Vergleich mit dem Termschema (1). Selbstver-

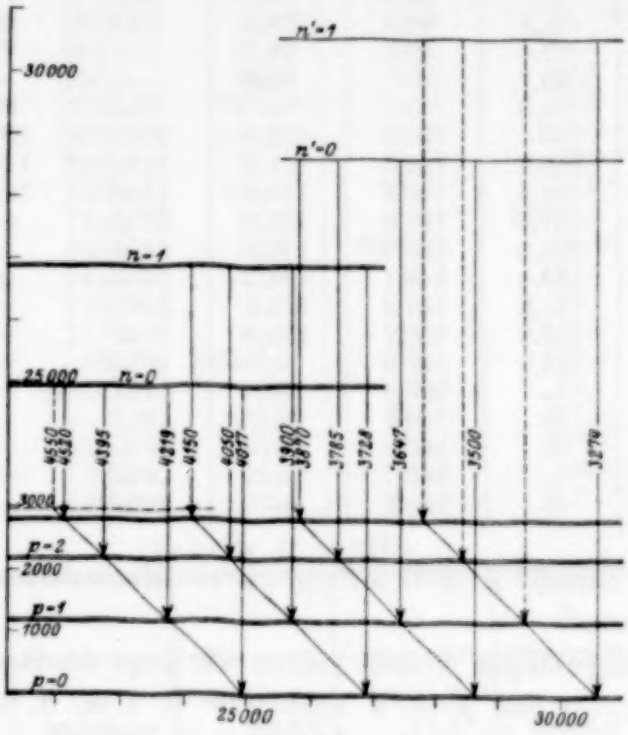



Fig. 3.

ständlich gibt das neue Schema nur die Hauptzüge der Bandenstruktur wieder.

Von den oben erwähnten Annahmen ausgehend, gelangt Kratzer zu den folgenden Ausdrücken für die Endterme:

$$\left.\begin{aligned} f_1(m) &= -2\delta(m+\varepsilon) + b^n(m+\varepsilon)^2 - bu^2(m+\varepsilon)^4 - \gamma(m+\varepsilon)^6 \mp \cdots \\ f_2(m) &= +2\delta(m-\varepsilon) + b^n(m-\varepsilon)^2 - bu^2(m-\varepsilon)^4 - \gamma(m-\varepsilon)^6 + \cdots \end{aligned}\right\} \quad (5)$$

Analoge Ausdrücke gelten für die Anfangsterme und sind mit dem resultierenden Elektronenimpulsmoment $\frac{\varepsilon h}{2\pi}$ und der Wechselwirkung $\delta$ zwischen Elektronensystem und Rotation des Moleküls eng verknüpft. Beim Verschwinden dieser Größen gehen die beiden Terme ineinander über.

Für die Endzustände der Banden 4087 und 3728 ($p = 0$) berechnet Kratzer hiernach folgende Werte der Konstanten:

$$\varepsilon = \tfrac{1}{4},\quad b'' = 5{,}3864,\quad \delta = 0{,}411,\quad bu^2 = 3{,}6334 \cdot 10^{-4},$$
$$\gamma = -\,6{,}5505 \cdot 10^{-8}.$$

Führen wir diese Werte in die Termausdrücke (5) ein, so werden die Differenzen $f_1(m) - f_2(m)$ durch das folgende Polynom repräsentiert:

$$f_1(m) - f_2(m) = 3{,}742\, m - 0{,}72\,664 \cdot 10^{-3} \cdot m^3 - 0{,}01\,965 \cdot 10^{-5} \cdot m^5 + \cdots$$

Die so berechneten Differenzen lassen sich nicht durch das Material der von Kratzer untersuchten Banden kontrollieren, können aber durch Isolierung der Terme im kurzwelligen System direkt ermittelt werden. Nach (1) und (4) sind diese Differenzen mit den Zahlen in Tabelle 5 zu vergleichen. Die Mittelwerte der letzten Kolumne dieser Tabelle wachsen beinahe linear mit $m$, der Koeffizient ist aber hier 8,65. Diese Abweichung ist von so ernstlicher Natur, daß wohl keine Rede davon sein kann, die Größen $\varepsilon$ und $\delta$ der Termdarstellung (5) (auch in den Anfangstermen!) hiernach anzupassen. Daß wir aber imstande sind, ohne irgendwelche spezielle Molekülmodelle zu benutzen, angenähert richtige Werte der Spektralterme zu berechnen, soll weiter unten in § 6 gezeigt werden.

§ 5. Bekanntlich sind in mehreren Bandensystemen, wie z. B. denjenigen der Cyan- und Stickstoffbanden, Störungen vorhanden, die auf bestimmte $mn$-Werte der Anfangszustände verteilt sind. Nach unserer Numerierung soll also eine Störung gleichzeitig an den Linien $P(m+1)$ und $R(m-1)$ einer Bande auftreten. Wenn diese Termdeutung der Störungen als endgültig zu betrachten wäre, würde eine Störung auch in einer Bande mit Nullzweig an der $Q(m)$-Linie auftreten. Das bisherige Untersuchungsmaterial der Bandenspektra zeigt aber kein derartiges Beispiel.

Das kurzwellige Bandensystem des Quecksilbers enthält einige ausgeprägte Störungen, die betreffs der $P$- und $R$-Linien die erwarteten Effekte zeigen, aber die Störungen der $Q$-Serien geben keine quantitative Übereinstimmung mit der Termdarstellung der Banden. In Tabelle 6 sind die Störungen der Zustände $F(10)$ und $F(11)$ von $n' = 0$ zusammengestellt, wobei die eingeklammerten Zahlen die berechneten Wellenzahlen der Linien angeben. Die Beobachtungen über die Störungen werden dadurch zuverlässig, daß sie durch drei Banden verfolgt werden können. Die Serien der vierten Bande 3874 dieser Reihe sind nicht so weit verfolgbar, daß die Störungen konstatiert werden könnten. Die erste Störung bei $m = 10$ zeigen die Linien $P_2(11)$, $Q_1(10)$ und $R_2(9)$, wobei $P_2(11)$

Tabelle 6. Zwei Störungen im kurzwelligen System.

| Band | $P_1 11$ | $P_2 11$ | $Q_1 10$ | $Q_2 10$ | $R_1 9$ | $R_2 9$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3500 | 28581,2* | 28677,4* | 28696,2 | 28783,1 | 28802,8* | 28881,1 |
| | | − 1,8 | + 0,7 | | | − 1,5 |
| | (81,1) | (75,6) | (96,9) | (82,8) | (02,7) | (79,6) |
| 3647 | 27435,7 | 27525,1 | 27540,6 | 27621,6* | 27637,3* | 27711,4 |
| | | − 1,4 | + 0,6 | | | − 1,5 |
| | (35,6) | (23,7) | (41,2) | (21,7) | (37,3) | (09,9) |
| 3785 | 26553,6 | 26633,1* | 26643,4? | 26715,7 | 26727,1 | 26793,4 |
| | | − 1,7 | + 0,6 | | | − 1,7 |
| | (53,7) | (31,4) | (44,0) | (15,5) | (27,1) | (91,7) |

| Band | $P_1 12$ | $P_2 12$ | $Q_1 11$ | $Q_2 11$ | $R_1 10$ | $R_2 10$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 3500 | 28592,1 | 28697,2* | 28720,1* | 28818,4 | 28833,8 | 28922,3* |
| | + 2,4 | | | − 3,9 | + 2,0 | |
| | (94,5) | (97,1) | (20,2) | (14,5) | (35,8) | (22,1) |
| 3647 | 27457,9 | 27555,6 | 27574,4 | 27666,3 | 27678,0 | 27759,9 |
| | + 2,0 | | | − 3,7 | + 2,1 | |
| | (59,9) | (55,5) | (74,5) | (62,6) | (80,1) | (59,7) |
| 3785 | 26592,5 | 26679,0 | 26692,2 | 26773,9 | 26780,4 | 26854,2* |
| | + 1,8 | | | − 3,6 | + 2,5 | |
| | (94,3) | (78,9) | (92,5) | (70,3) | (82,9) | (54,4) |

* = Überlagert.

und $R_2(9)$ um denselben Betrag $\Delta\nu = 1{,}6$ nach längeren Wellen, $Q_1(10)$ aber um 0,7 nach kürzeren Wellen verschoben sind. Noch mehr ausgeprägt sind die Störungen bei $m = 11$, die aber der vorigen Störung in allen Punkten entgegengesetzt sind. Es scheint daher ein innerer Zusammenhang zwischen den beiden Störungen zu existieren. Sonst sind die Störungen so verteilt, wie nach der Termaufspaltung im langwelligen System zu erwarten wäre, d. h. in der ersten Störung sind nur die Linien des $F_2$-Termes, in der zweiten nur die des $F_1$-Termes gestört. Auch der Term $F(11)$ in der Bande 3275 ($n' = 1$) verhält sich anormal, wobei die Linien $P_1(12)$, $Q_2(11)$ und $R_1(10)$ in drei schwache Komponenten aufgespaltet sind.

Korrespondenzmäßige Überlegungen, wie im Schema (1), führen nun zu einem tieferen Einblick in diese Störungserscheinungen. Wir behalten uns aber hier eine freiere Auffassung von den Partialfrequenzen dieses Schemas vor, so daß $a_m$ sich nicht notwendig auf das Elektronensystem

Tabelle 7. Die Spektralterme der Anfangszustände.

| $m$ | $n = 0$ | | $n = 1$ | | $n' = 0$ | $n' = 1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F_1$ | $F_2$ | $F_1$ | $F_2$ | | |
| 1 | 24949,2 | 24945,9 | 26887,5 | 26884,7 | — | 30615,1 |
| 2 | 970,4 | 963,8 | 908,1 | 902,7 | 28650,5 | 633,2 |
| 3 | 25004,8 | 994,7 | 941,2 | 932,7 | 683,5 | 663,3 |
| 4 | 052,4 | 25039,0 | 986,9 | 975,8 | 729,8 | 708,5 |
| 5 | 112,9 | 096,4 | 27045,2 | 27031,2 | 789,3 | 766,2 |
| 6 | 186,6 | 166,6 | 115,8 | 099,0 | 862,0 | 836,3 |
| 7 | 273,2 | 250,1 | 199,1 | 179,6 | 947,8 | 919,7 |
| 8 | 372,8 | 346,4 | 295,0 | 272,9 | 29046,8 | 31015,4 |
| 9 | 485,2 | 455,9 | 402,8 | 378,4 | 158,6 | 123,8 |
| 10 | 610,4 | 578,0 | 523,2 | 496,2 | 283,4 | 244,3 |
| 11 | 748,5 | 713,0 | 655,9 | 626,2 | 422,3 | 378,2 |
| 12 | 899,3 | 860,8 | 800,9 | 769,1 | 573,1 | 524,0 |
| 13 | 26062,4 | 26021,3 | 957,6 | 923,7 | 736,5 | 682,2 |
| 14 | 238,0 | 194,2 | 28126,4 | 28090,6 | 912,5 | 852,7 |
| 15 | 426,3 | 379,7 | 307,4 | 269,4 | 30101,4 | 32035,1 |
| 16 | 626,6 | 577,6 | 499,7 | 459,8 | 302,4 | 229,6 |
| 17 | 839,3 | 787,7 | 703,9 | 662,1 | 515,9 | 436,3 |
| 18 | 27063,9 | 27010,2 | 921,3 | 876,5 | 741,8 | 654,6 |
| 19 | 300,8 | 244,5 | 29150,3 | 29101,8 | 980,0 | 885,0 |
| 20 | 549,1 | 491,2 | 328,2 | 339,2 | 31229,8 | 33126,4 |
| 21 | 809,6 | 749,2 | 636,1 | 585,5 | 492.0 | 377,1 |
| 22 | 28081,0 | 28019,5 | 894,6 | 847,4 | 765,9 | — |
| 23 | 364,6 | 300,6 | 30163,5 | 30114,1 | 32050,7 | — |
| 24 | 658,4 | 594,3 | — | 393,6 | 348,0 | — |
| 25 | 964,4 | 897,6 | — | — | 655,4 | — |
| 26 | 29280,2 | 29213,7 | — | — | 975,3 | — |
| 27 | 607,9 | 539,0 | — | — | 33306,4 | — |
| 28 | 944,8 | 876,6 | — | — | 646,6 | — |
| 29 | 30293,6 | 30223,6 | — | — | 999,0 | — |
| 30 | 651,6 | 582,9 | — | — | — | — |
| 31 | 31021,1 | — | — | — | — | — |

des Moleküls bezieht. Verlegen wir nämlich die Ursache der Störungen in die Partialfrequenz $o_m$, so erhalten wir jedenfalls eine qualitative Übereinstimmung mit den Beobachtungen. Aus der Annahme, daß diese Frequenz $o_m$ bei $m = 10$ plötzlich gesteigert wird, folgt, daß $Q_1(10)$ nach Rot, $P_2(11)$ und $R_2(9)$ nach Violett verschoben werden. Nach dem Quantenschema (1) werden diese Linien vom Zustand $F_2(10)$ emittiert. Der Zustand $F_1(m)$ aber ist immer um Eins oder einen rationalen Bruchteil hinter $F_2(m)$ verzögert und wird daher erst bei $m = 11$ vom Störungsfaktor eingeholt. Ein Blick auf das Schema (1′) zeigt uns, daß bei einer Störung dieses Termes $Q_2(11)$ nach Violett, $P_1(12)$ und $R_1(10)$ nach Rot verschoben werden. Die Annahme über eine Energiezunahme im Molekül stimmt also in allen Punkten mit den Beobachtungen überein,

Tabelle 8. Die Spektraltermen der Endzustände.

| $m$ | $p=0$ | | $p=1$ | | $p=2$ | | $p=3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $F_1$ | $F_2$ | $F_1$ | $F_2$ | $F_1$ | $F_2$ | $F_1$ | $F_2$ |
| 1 | 19,8 | 9,8 | 1221,2 | 1213,0 | 2185,6 | 2178,2 | 2816,7 | 2810,8 |
| 2 | 38,8 | 21,5 | 1240,0 | 1223,6 | 2202,2 | 2187,3 | 2829,1 | 2817,3 |
| 3 | 69,7 | 44,0 | 1268,6 | 1244,2 | 2227,3 | 2205,2 | 2847,7 | 2830,5 |
| 4 | 111,9 | 77,4 | 1307,1 | 1274,8 | 2261,3 | 2231,9 | 2872,8 | 2850,1 |
| 5 | 164,7 | 121,4 | 1355,7 | 1315,0 | 2303,9 | 2267,1 | 2903,6 | 2875,4 |
| 6 | 227,8 | 176,1 | 1413,7 | 1365,2 | 2354,5 | 2310,8 | 2939,8 | 2906,6 |
| 7 | 301,9 | 241,5 | 1481,6 | 1425,0 | 2413,8 | 2362,9 | 2979,9 | 2942,9 |
| 8 | 386,3 | 317,4 | 1559,0 | 1494,5 | 2481,0 | 2423,3 | 3023,2 | 2983,3 |
| 9 | 481,3 | 403,8 | 1646,0 | 1573,5 | 2556,3 | 2491,7 | — | 3029,8 |
| 10 | 586,5 | 500,0 | 1742,2 | 1661,8 | 2639,4 | 2567,9 | — | — |
| 11 | 702,1 | 607,8 | 1847,8 | 1759,7 | 2729,7 | 2652,0 | — | — |
| 12 | 827,8 | 725,2 | 1962,4 | 1866,8 | 2828,0 | 2743,4 | — | — |
| 13 | 963,8 | 852,7 | 2086,1 | 1982,7 | 2932,4 | 2841,7 | — | — |
| 14 | 1109,3 | 990,0 | 2218,1 | 2107,2 | 3043,0 | 2946,4 | — | — |
| 15 | 1264,9 | 1137,5 | 2359,0 | 2240,8 | 3159,0 | 3057,5 | — | — |
| 16 | 1430,1 | 1294,4 | 2508,1 | 2382,5 | — | 3173,5 | — | — |
| 17 | 1604,6 | 1461,1 | 2665,2 | 2532,6 | — | 3293,6 | — | — |
| 18 | 1788,7 | 1637,1 | 2830,2 | 2690,5 | — | — | — | — |
| 19 | 1981,5 | 1822,6 | 3002,2 | 2856,4 | — | — | — | — |
| 20 | 2183,6 | 2016,6 | 3181,8 | 3028,9 | — | — | — | — |
| 21 | 2394,1 | 2219,8 | 3367,3 | 3208,8 | — | — | — | — |
| 22 | 2613,6 | 2431,0 | 3560,1 | 3394,4 | — | — | — | — |
| 23 | 2840,3 | 2651,4 | 3755,6 | 3586,0 | — | — | — | — |
| 24 | 3076,2 | 2878,5 | — | 3781,8 | — | — | — | — |
| 25 | 3317,8 | 3114,6 | — | — | — | — | — | — |
| 26 | 3568,3 | 3357,1 | — | — | — | — | — | — |
| 27 | 3823,8 | 3607,5 | — | — | — | — | — | — |
| 28 | 4087,0 | 3863,1 | — | — | — | — | — | — |
| 29 | 4355,0 | 4126,2 | — | — | — | — | — | — |
| 30 | 4629,3 | 4393,7 | — | — | — | — | — | — |
| 31 | — | 4667,2 | — | — | — | — | — | — |

wozu auch eine Erklärung über den inneren Zusammenhang zwischen den beiden Störungen geliefert wird. Daß es sich hier tatsächlich um eine plötzliche Energiesteigerung handelt, zeigt uns die Kurve in Fig. 4, wo die Frequenzdifferenzen zwischen dem Mittelwert $\frac{1}{2}(F_1 + F_2)$ (Tabelle 7) des ungestörten Niveaus $n = 0$ und dem gestörten $n' = 0$ graphisch dargestellt sind [1]).

§ 6. Um das große Matèrial der Spektrallinien beherrschen zu können, ist es bequem, einen Schlüssel zu konstruieren, mit dem es möglich wird, die Spektrallinien ohne langwieriges Rechnen zu identifizieren.

[1]) Die graphische Darstellung in Fig. 4 wurde so gewählt, um die Störungen deutlich hervortreten zu lassen. Das Niveau $n' = 0$ verläuft einigermaßen symmetrisch zu den Niveaus $F_1$ und $F_2$ von $n = 0$.

Wir bilden die Spektralterme direkt nach den Beobachtungen durch folgende Summationsmethode:

$$\sum_{m=2,3} R(m) - P(m) = F(m+1) - F(1,2) \text{ (zwei Gleichungen)},$$

$$\sum_{m=2,3} R(m-1) - P(m+1) = f(m+1) - f(1,2) \text{ (zwei Gleichungen)}.$$

Gehen wir von dem Normalzustand $p = 0$ aus, so lassen sich danach die Rotationsterme der verschiedenen Kernschwingungszahlen berechnen. In Tabelle 7 und 8 sind diese Werte der Anfangs- bzw. Endzustände gegeben. Zwar wachsen die Summationsfehler der Terme im annähernden Veshältnis zu dem Betrag $\varepsilon\sqrt{m}$, wo $\varepsilon$ den durchschnittlichen Fehler

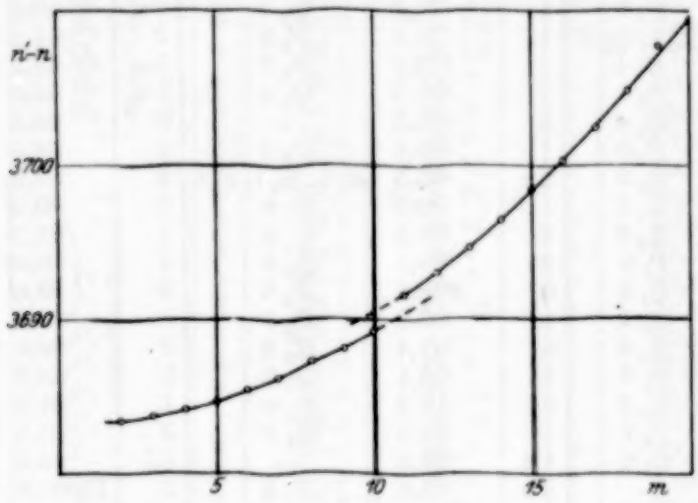



Fig. 4.

der Linien angeben soll. Da aber nach Schema (1) nur die Übergänge $m - m' = 0, \pm 1$ vorkommen können, sind diese Summationsfehler nur unwesentlich. Nur selten überschreiten die aus den Tabellen berechneten Wellenzahlen die Fehlergrenzen der in der Haupttabelle 9 gegebenen Beobachtungen, welche Fehlergrenzen wir bei $\lambda$ 4500 zu $\pm$ 0,1 und bei $\lambda$ 3100 zu $\pm$ 0,3 Wellenzahlen schätzen wollen. Wie wir schon im § 4 erwähnten, folgen die hier berechneten Spektralterme nicht der von Kratzer gegebenen Termdarstellung.

Den Herren G. Eriksson und E. Svensson danke ich hier herzlichst für ihre Mithilfe beim Aufnehmen und Ausmessen der Platten. Es ist mir auch ein Vergnügen, dem diensttuenden Direktor des Instituts Dr. A. Lindh für sein bereitwilliges Entgegenkommen während der Arbeit verbindlichst zu danken.

Tabelle 9.

Wellenzahlen der Quecksilberbanden $\lambda$ 4520 — $\lambda$ 3100.

$I$ Intensität. $\nu$ Wellenzahl in Vakuum, d doppelt, u unscharf, $G$ Geist.

| $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 00 | 22120,1 | $P_1$ 2 | 0 | 22550,6 | — | 5 | 22915,1 | $G$ |
| 0 | 22,6 | $P_1$ 3 | 0 | 62,7 | — | 1 | 15,9 | — |
| 00 | 28,5 | $P_2$ 2 | 1 | 743,1 | $P_1$ 3 | 2 | 18,5 | $R_1$ 6 |
| 0 | 29,2 | $Q_1$ 1 | 1 | 43,5 | $P_1$ 4 | 2 | 20,7 | $P_1$ 12 |
| 0 | 32,0 | $P_1$ 4 | 0 | 47,0 | $P_1$ 2 | 2 | 26,1 | $P_2$ 11 |
| 00 | 33,1 | $P_2$ 3 | 1 | 48,6 | $P_1$ 5 | 0 | 27,9 | — |
| 1 | 34,7 | $Q_1$ 2 | 2 d | 58,3 | $P_2$ 2, $P_1$ 6, $P_2$ 3 | 1 u | 30,5 | — |
| 0 | 38,4 | $Q_2$ 1 | 1 | 60,3 | $Q_1$ 1 | 1 u | 32,8 | — |
| 0 | 45,7 | $P_2$ 4 | 1 | 61,6 | $Q_1$ 2 | 1 u | 34,0 | — |
| 00 | 46,4 | — | 1 | 62,8 | $P_2$ 4 | 2 | 35,8 | — |
| 1 | 47,0 | $Q_1$ 3 | 2 d? | 67,4 | $Q_1$ 3 | 100 | 38,0 | $2s - 2p_2$ |
| 0 | 48,9 | $P_1$ 5 | 1 | 71,0 | $Q_2$ 1 | 2 u | 40,2 | $R_2$6 |
| 1 | 53,1 | $R_2$ 1, $Q_2$ 2 | 1 | 71,9 | $P_2$ 5 | 2 | 41,3 | — |
| 00 | 53,7 | $R_1$ 1 | 2 | 72,8 | $P_1$ 7 | 1 u | 42,2 | — |
| 0 | 63,6 | $P_2$ 5 | 2 | 77,7 | $Q_1$ 4 | 1 u | 44,0 | — |
| 1 | 66,2 | $Q_1$ 4 | 2 | 82,3 | — | 3 | 49,5 | $Q_2$ 8 |
| 0 | 74,3 | $P_1$ 6 | 1 | 83,1 | $Q_2$ 2 | 2 | 58,9 | $R_1$ 7 |
| 1 | 74,3 | $Q_2$ 3 | 2 u | 85,5 | $R_1$ 3, $R_2$ 1, $P_2$ 6 | 2 | 59,9 | — |
| 00 | 75,9 | $R_1$ 2 | 1 | 92,1 | $P_1$ 8 | 5 | 60,9 | $G$ |
| 0 | 77,4 | $R_2$ 2 | 2 | 92,5 | $Q_1$ 5 | 1 | 61,7 | $G$ |
| 0 | 89,8 | $P_2$ 6 | 2 | 99,6 | $Q_2$ 3 | 2 | 66,8 | $P_1$ 13 |
| 1 | 92,8 | $Q_1$ 5 | 0 | 802,8 | $R_1$ 2 | 2 | 69,8 | $P_2$ 12 |
| 1 | 202,3 | $Q_2$ 4 | 1 | 03,8 | $P_2$ 7 | 1 | 72,2 | — |
| 00 | 04,6 | $R_1$ 3 | 0 | 07,4 | $R_2$ 2 | 2 | 82,8 | — |
| 0 | 06,7 | $P_1$ 7 | 2 | 12,1 | $Q_1$ 6 | 1 | 83,3 | $Q_1$ 11, $R_2$ 7 |
| 0 | 08,5 | $R_2$ 3 | 2 | 16,3 | $P_1$ 9 | 1 | 84,0 | — |
| 0 | 23,7 | $P_2$ 7 | 2 | 20,5 | $Q_2$ 4 | 3 | 93,5 | $G$ |
| 1 | 27,2 | $Q_1$ 6 | 1 u | 23,8 | — | 10 | 95,2 | $2P - 4D$ |
| 00 | 31,8 | — | 1 u | 25,0 | $R_1$ 3 | 2 | 23004,0 | $R_1$ 3 |
| 1 | 37,5 | $Q_2$ 5 | 2 | 26,9 | $P_2$ 8 | 2 u | 06,9 | — |
| 0 | 40,2 | $R_1$ 4 | 1 | 33,8 | $R_2$ 3 | 00 | 07,5 | — |
| 1 | 46,3 | $R_2$ 4 | 2 | 36,3 | $Q_1$ 7 | 2 u | 15,7 | $2P - 4d_3$ |
| 1 | 50,0 | $P_1$ 8 | 3 | 45,8 | $P_1$ 10, $Q_2$ 5 | 0 | 17,4 | — |
| 1 | 70,8 | $Q_1$ 7 | 0 u | 46,8 | — | 0 | 18,2 | $G$ |
| 1 | 80,0 | $Q_2$ 6 | 1 | 51,6 | $R_1$ 4 | 3 | 19,3 | $P_2$ 13, $P_1$ 14 |
| 0 | 83,2 | $R_1$ 5 | 2 | 54,9 | $P_2$ 9 | 1 | 30,3 | $Q_1$ 12 |
| 1 | 91,2 | $R_2$ 5 | 1 | 64,3 | $R_2$ 4 | 6 | 32,8 | $Q_1$ 12, $R_2$ 8 |
| 1 | 320,3 | — | 3 | 65,4 | $Q_1$ 8 | 8 | 39,0 | $2P - 4d_2$ |
| 1 | 23,8 | $Q_1$ 8 | 1 u | 69,4 | — | 3 | 42,5 | $Q_2$ 10 |
| 1 | 30,3 | $Q_2$ 7 | 0 u | 69,8 | — | 0 | 48,1 | — |
| 0 | 33,8 | $R_1$ 6 | 2 | 75,8 | $Q_2$ 6 | 2 | 53,8 | $R_1$ 9 |
| 1 | 43,8 | $R_2$ 6 | 2 | 80,4 | $P_1$ 11 | 2 | 74,7 | $P_2$ 14 |
| 1 | 89,5 | $Q_2$ 8 | 1 | 82,7 | $R_1$ 5 | 2 | 79,0 | $P_1$ 15 |
| 00 | 91,6 | — | 2 | 87,9 | $P_2$ 10 | 2 | 86,1 | $R_2$ 9 |
| 0 | 93,0 | $R_1$ 7 | 00 u | 89,2 | — | 3 | 88,9 | $Q_1$ 13 |
| 1 | 403,7 | $R_2$ 7 | 1 | 92,1 | $G$ | 3 | 96,5 | $Q_2$ 11 |
| 1 | 55,4 | $Q_2$ 9 | 00 u | 92,8 | — | 2 | 108,8 | $R_1$ 10 |
| 0 | 58,5 | — | 3 | 99,3 | $Q_1$ 9, $R_2$ 5 | 2 | 36,7 | $P_2$ 15 |
| 1 | 68,8 | — | 3 | 910,3 | $Q_2$ 6 | 2 | 44,9 | $R_2$ 10 |
| 1 | 548,1 | $R_2$ 9 | 1 | 14,0 | — | 1 u | 46,6 | — |

| *I* | ν | Ser. | *I* | ν | Ser. | *I* | ν | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 23151,2 | $Q_1$ 14 | 2 | 23771,3 | $R_2$ 2 | 1 | 24077,4 | — |
| 3 | 55,9 | $Q_2$ 12 | 3 | 73,0 | $P_2$ 9 | 3 | 79,7 | $Q_2$ 13 |
| 1 | 68,9 | $R_1$ 11 | 3 | 77,7 | $Q_2$ 4 | 1 | 83,0 | $P_1$ 5, $P_2$ 4 |
| 0 | 95,4 | — | 2 | 83,8 | $R_1$ 3 | 1 | 85,0 | $Q_2$ 3 |
| 2 | 208,8 | $R_2$ 11 | 3 | 86,1 | $P_1$ 12 | 1 | 90,9 | $Q_2$ 2 |
| 3 | 20,7 | $Q_1$ 15, $Q_2$ 13 | 3 | 87,5 | $Q_1$ 8 | 1 | 91,8 | $R_1$ 1, $R_2$ 1 |
| 2 | 34,5 | $R_1$ 12 | 3 | 93,9 | $P_2$ 10 | 1 | 97.1 | $P_2$ 18 |
| 2 | 77,9 | $R_2$ 12 | 2 | 94,8 | $R_2$ 3 | 3 | 100,0 | $R_1$ 12 |
| 1 u | 84,0 | $P_2$ 17 | 3 | 98,0 | $Q_2$ 5 | 3 | 01,1 | $R_2$ 11, $P_2$ 5 |
| 3 | 91,6 | $Q_2$ 14 | 2 | 805,9 | $R_1$ 4 | 1 | 02,7 | $Q_1$ 4 |
| 2 u | 98,1 | — | 3 | 09,9 | $Q_1$ 9 | 1 | 05,6 | $P_1$ 6 |
| 2 | 305,9 | $R_1$ 13 | 3 | 13,3 | $P_1$ 13 | 1 | 10,7 | $Q_2$ 3 |
| 1 | 28,3 | — | 3 | 18,4 | $P_2$ 11 | 1 | 12,3 | $R_1$ 2 |
| 2 | 52,6 | $R_2$ 13 | 3 | 21,5 | $R_2$ 4, $Q_2$ 6 | 1 | 15,4 | $R_2$ 2 |
| 3 | 68,8 | $Q_2$ 15 | 3 | 31,1 | $R_1$ 5 | 2 | 19,1 | $P_1$ 20 |
| 2 | 83,3 | $R_1$ 14 | 3 | 35,8 | $Q_1$ 10 | 3 | 22,5 | $Q_1$ 17 |
| 2 | 433,2 | $R_2$ 14 | 2 | 44,3 | $P_1$ 14 | 1 | 24,5 | $P_2$ 6 |
| 3 | 53,1 | $Q_2$ 16 | 3 | 46,5 | $P_2$ 12 | 1 | 27,7 | $Q_1$ 5 |
| 2 | 67,6 | $R_1$ 15 | 3 | 48,2 | $Q_2$ 7 | 3 | 30,9 | $Q_2$ 14 |
| 2 | 520,1 | $R_2$ 15 | 3 | 51,7 | $R_2$ 5 | 1 | 35,9 | $P_1$ 7 |
| 2 | 24,9 | — | 3 | 59,5 | $R_1$ 6 | 1 | 37,1 | $Q_2$ 4 |
| 2 u | 45,7 | — | 3 | 65,3 | $Q_1$ 11 | 1 | 39.0 | $R_1$ 3 |
| 0 | 48,8 | — | 3 | 78,3 | $Q_2$ 8, $P_2$ 13 | 1 | 45,0 | $R_2$ 3 |
| 1 u | 59,8 | — | 3 | 79,1 | $P_1$ 15 | 3 | 52,2 | $R_1$ 13 |
| 1 | 614,1 | — | 3 | 84,9 | $R_2$ 6 | 3 | 53,8 | $P_2$ 19 |
| 1 | 96,7 | $P_1$ 5 | 3 | 91,2 | $R_1$ 7 | 3 | 54,5 | $R_2$ 12 |
| 3 | 97,8 | $P_1$ 4 | 3 | 98,5 | $Q_1$ 12 | 1 | 56,3 | $P_2$ 7 |
| 3 | 99,3 | $P_1$ 6 | 1 | 904,1 | — | 1 | 59,6 | $Q_1$ 6 |
| 3 | 701,9 | $P_1$ 3 | 3 | 11,8 | $Q_2$ 9 | 1 | 69,7 | $Q_2$ 5 |
| 3 | 05,0 | $P_1$ 7 | 3 | 13,9 | $P_2$ 14 | 1 | 72,2 | $R_1$ 4 |
| 2 | 09,3 | $P_1$ 2 | 2 | 18,2 | $P_1$ 16 | 1 | 76,0 | $P_1$ 8 |
| 3 | 14,4 | $P_1$ 8 | 3 | 21,4 | $R_2$ 7 | 3 | 80,1 | $Q_1$ 18 |
| 1 | 16,6 | — | 3 | 26,2 | $R_1$ 8 | 2 | 81,8 | $P_1$ 21 |
| 3 | 19,5 | $P_2$ 3 | 1 | 33,2 | — | 3 | 85,5 | $Q_2$ 55 |
| 3 | 20,1 | $P_2$ 4 | 3 | 35,3 | $Q_1$ 13 | 1 | 96,3 | $P_2$ 8 |
| 2 | 22,2 | $P_2$ 2 | 1 | 44,4 | — | 1 | 99,7 | $Q_1$ 7 |
| 3 | 23,9 | $P_2$ 5, $Q_1$ 2 | 3 | 48,5 | $Q_2$ 10 | 3 | 208,1 | $R_1$ 14 |
| 3 | 24,7 | $Q_1$ 1 | 3 | 53,4 | $P_2$ 15 | 1 | 09,2 | $Q_2$ 6 |
| 3 | 26,2 | $Q_1$ 3 | 3 | 61,3 | $P_1$ 17, $R_2$ 8 | 3 | 11,7 | $R_2$ 13 |
| 3 | 26,9 | $P_1$ 9 | 3 | 64,5 | $R_1$ 9 | 2 | 15,6 | $P_2$ 20 |
| 3 | 31,2 | $P_2$ 6 | 1 | 66,6 | — | 1 | 23,6 | $R_2$ 5 |
| 3 | 31,8 | $Q_1$ 4 | 3 | 76,1 | $Q_1$ 14 | 3 | 42,4 | $Q_1$ 19 |
| 2 | 36,3 | $Q_2$ 1 | 3 | 88,8 | $Q_2$ 11 | 3 | 44,1 | $Q_2$ 16 |
| 3 | 40,8 | $Q_1$ 5 | 2 | 97,0 | $P_1$ 16 | 1 | 46,5 | — |
| 3 | 41,7 | $P_2$ 7 | 3 | 24004,5 | $R_2$ 9 | 1 | 49,5 | $Q_1$ 8 |
| 3 | 43,0 | $P_1$ 10 | 3 | 06,2 | $R_1$ 10 | 1 | 50,5 | $R_1$ 6 |
| 3 | 46,9 | $Q_2$ 2 | 2 | 09,1 | $P_1$ 18 | 1 | 56,2 | $Q_2$ 7 |
| 2 | 49,5 | $R_1$ 1 | 3 | 20 7 | $Q_1$ 15 | 1 | 59,5 | $P_1$ 22 |
| 2 | 51,0 | $R_2$ 1 | 3 | 32,5 | $Q_2$ 12 | 2 | 67,8 | $R_1$ 15 |
| 3 | 53,0 | $Q_1$ 6 | 2 | 44,8 | $P_2$ 17 | 3 | 72,4 | $R_2$ 14 |
| 3 | 55,6 | $P_2$ 8 | 3 | 51,1 | $R_2$ 10, $R_1$ 11 | 2 | 82,7 | $P_2$ 21 |
| 3 | 60.7 | $Q_2$ 3 | 2 | 61,6 | $P_1$ 19 | 3 | 306,7 | $Q_2$ 17 |
| 3 | 62,7 | $P_1$ 11 | 3 | 69,4 | $Q_1$ 16 | 2 | 09,4 | $Q_1$ 20 |
| 2 | 65,1 | $R_1$ 2 | 1 | 72,2 | $P_2$ 3 | 1 | 11,4 | — |
| 3 | 68,5 | $Q_1$ 7 | 1 | 73,8 | $Q_1$ 2 | 1 | 14,9 | $R_1$ 7 |

| I | ν | Ser. | I | ν | Ser. | I | ν | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 24325,9 | — | 2 | 24720,3 | $R_2$ 20, $P_2$ 6, $Q_2$ 2 | 3 | 24926,1 | $Q_1$ 1, $Q_1$ 4 |
| 1 | 29,9 | $R_2$ 7 | 1 | 23,0 | $R_1$ 1 | 3 | 31,7 | $Q_1$ 5 |
| 2 | 31,3 | $R_1$ 16 | 1 | 24,8 | $R_2$ 1 | 3 | 32,6 | $P_2$ 8 |
| 3 | 35,5 | $2P-4S$ | 2 | 27,3 | $Q_1$ 5 | 3 | 35,5 | $P_1$ 13 |
| 2 | 36,8 | $R_2$ 15 | 2 | 36,0 | $Q_2$ 3, $P_2$ 7 | 3 | 38,8 | $Q_1$ 6 |
| 2 | 54,9 | $P_2$ 22 | 1 | 39,1 | $P_1$ 9, $R_1$ 2 | 3 | 39,4 | $Q_2$ 1 |
| 3 | 73,4 | $Q_2$ 18 | 2 | 44,4 | $Q_1$ 6, $R_2$ 2 | 1 | 41,2 | — |
| 1 | 76,5 | — | 1 | 54,9 | $Q_2$ 4 | 3 | 42,6 | $P_2$ 9 |
| 1 | 79,6 | $R_1$ 8 | 1 | 56,3 | $P_2$ 8 | 3 | 48,2 | $Q_1$ 7 |
| 2 | 81,9 | $Q_1$ 21 | 1 | 59,5 | $R_1$ 3 | 3 | 48,9 | $Q_2$ 2 |
| 1 | 85,7 | — | 1 | 63,4 | — | 2 | 52,3 | $R_1$ 1? |
| 1 | 94,9 | — | 2 | 65,8 | $Q_1$ 7 | 2 | 53,1 | $P_1$ 14 |
| 2 | 98,8 | $R_1$ 17 | 1 | 70,4 | $R_2$ 3 | 2 | 54,3 | $R_2$ 1 |
| 3 | 405,2 | $R_2$ 16 | 1 | 71,2 | — | 3 | 55,3 | $P_2$ 10 |
| 1 | 09,0 | — | 3 | 78,2 | $Q_2$ 23, $Q_2$ 5 | 3 | 60,2 | $Q_1$ 8 |
| 2 | 33,4 | $P_2$ 23 | 1 | 81,2 | $P_2$ 9 | 3 | 60,9 | $Q_2$ 3 |
| 3 | 44,4 | $Q_2$ 19 | 1 | 83,7 | $R_1$ 4 | 2 | 66,2 | $R_1$ 2 |
| 1 | 50,5 | — | 2 | 91,6 | $Q_1$ 8 | 3 | 70,4 | $P_2$ 11 |
| 1 | 56,5 | — | 1 | 93,2 | — | 3 | 73,4 | $P_1$ 15, $R_2$ 2 |
| 2 | 60,3? | $Q_1$ 22 | 1 | 99,1 | $R_2$ 4 | 3 | 74,7 | $Q_1$ 9 |
| 2 | 70,5 | $R_1$ 18 | 2 | 805,0 | $R_1$ 22, $Q_2$ 6 | 3 | 75,2 | $Q_2$ 4 |
| 2 | 77,4 | $R_2$ 17 | 2 | 10,5 | $R_2$ 21, $P_1$ 4 | 1 | 77,3 | — |
| 1 | 83,1 | — | 1 | 12,1 | $R_1$ 5 | 2 | 82,6 | $R_1$ 3, $P_2$ 12 |
| 2 | 512,2 | — | 2 | 21,8 | — | 3 | 87,9 | — |
| 8 | 15,6 | $2p_2-1S$ | 1 | 28,5 | — | 2 | 90,2 | — |
| 2 | 18,7 | $P_2$ 24 | 1 | 32,0 | $R_2$ 5 | 2 | 90,9 | — |
| 2 | 20,1 | $Q_2$ 20 | 2 | 36,2 | $Q_2$ 7 | 3 | 91,6 | $Q_2$ 5, $Q_2$ 10 |
| 2 | 45,4 | — | 2 | 37,7 | — | 2 | 92,3 | — |
| 2 | 46,7 | $R_1$ 19 | 2 | 44,4 | $R_1$ 6 | 2 | 95,1 | $R_2$ 3 |
| 1 | 48,4 | — | 2 | 56,8 | $Q_1$ 4 | 2 | 96,3 | $P_1$ 16 |
| 2 | 54,0 | $R_2$ 18 | 1 | 68,7 | $R_2$ 6 | 3 | 25001,2 | $R_1$ 4 |
| 1 | 65,3 | — | 2 | 71,5 | $Q_2$ 8 | 1 | 04,3 | — |
| 2 | 74,1 | — | 2 | 76,8 | $Q_2$ 24 | 3 | 08,2 | $P_2$ 13 |
| 1 | 81,5 | — | 1 | 81,0 | $R_1$ 7 | 3 | 10,6 | $Q_2$ 6 |
| 2 | 600,8 | $Q_2$ 21 | 1 | 83,6 | — | 3 | 11,0 | $Q_1$ 11 |
| 1 | 08,5 | — | 3 | 85,0 | $P_1$ 7, $P_1$ 6 | 1 | 16,4 | — |
| 2 | 27,7 | $R_1$ 20 | 3 | 87,0 | $P_1$ 8 | 3 | 19,0 | $R_2$ 4 |
| 2 | 34,9 | $R_2$ 19 | 3 | 87,8 | $P_1$ 5 | 3 | 22,1 | $R_1$ 5, $P_1$ 7, 17 |
| 1 | 38,3 | — | 3 | 91,6 | $P_1$ 9 | 3 | 31,1 | $P_2$ 14 |
| 1 | 39,5 | — | 3 | 92,9 | $P_1$ 4 | 3 | 31,8 | $Q_2$ 7 |
| 1 | 47,2 | — | 1 | 96,3 | — | 3 | 33,8 | $Q_1$ 12 |
| 1 | 72,4 | — | 3 | 98,7 | $P_1$ 10 | 1 | 44,6 | — |
| 1 | 79,8 | $P_1$ 4 | 3 | 900,5 | $P_1$ 3 | 3 | 45,3 | $R_2$ 5, $R_1$ 6 |
| 1 | 80,9 | $P_1$ 3 | 1 | 03,2 | — | 1 | 46,0 | — |
| 1 | 83,1 | $P_1$ 5 | 1 | 06,1 | $R_2$ 22 | 1 | 47,5 | — |
| 2 | 86,6 | $Q_2$ 22 | 3 | 08,4 | $P_1$ 11 | 2 | 50,7 | $P_1$ 18 |
| 1 | 90,5 | $P_1$ 6 | 3 | 10,3 | $P_1$ 2 | 3 | 55,4 | $Q_2$ 8 |
| 1 | 93,6 | — | 3 | 11,0 | — | 3 | 56,8 | $P_2$ 15 |
| 1 | 97,4 | $P_2$ 3 | 1 | 14,7 | — | 3 | 57,6 | $Q_1$ 13 |
| 10 | 704,8 | $2s-2p_3$, $Q_1$ 3 | 3 | 17,5 | $P_2$ 4, $P_2$ 5 | 1 | 58,3 | — |
| 1 | 08,2 | $P_2$ 5 | 3 | 19,6 | $P_2$ 3 | 3 | 71,0 | $R_1$ 7 |
| 1 | 09,8 | $Q_2$ 1 | 3 | 20,2 | $P_2$ 6 | 3 | 74,0 | $R_2$ 6 |
| 1 | 11,7 | — | 3 | 20,6 | $P_1$ 12 | 1 | 80,8 | — |
| 2 | 13,9 | $R_1$ 21, $Q_1$ 4 | 3 | 24,3 | $P_2$ 2 | 3 | 81,5 | $Q_2$ 9 |
| 1 | 17,8 | $P_1$ 8 | 3 | 25,0 | $Q_1$ 2, $P_2$ 7, $Q_1$ 3 | 3 | 82,3 | $P_1$ 19 |

| $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 25084,9 | $Q_1 14, P_2 16$ | 3 | 25426,7 | $Q_2 18$ | 1 | 25814,6 | $R_2 6$ |
| 1 | 93,5 | — | 3 | 40,0 | $R_2 15$ | 2 | 18,2 | $R_1 23$ |
| 1 | 95,7 | — | 1 | 56,5 | $P_1 27$ | 1 | 21,6 | $Q_1 3$ |
| 3 | 99,0 | $R_1 8$ | 3 | 59,2 | $R_1 17$ | 1 | 26,5 | $P_1 5$ |
| 3 | 105,1 | $R_2 7$ | 3 | 60,3 | $Q_1 23$ | 1 | 29,9 | $Q_2 9, P_2 30$ |
| 3 | 09,9 | $Q_2 10$ | 3 | 78,3 | $Q_2 19$ | 1 | 33,1 | $P_2 4$ |
| 3 | 14,8 | $Q_1 15$ | 3 | 79,1 | $P_2 25$ | 1 | 34,1 | $R_1 1$ |
| 3 | 16,4 | $P_2 17$ | 1 | 88,9 | — | 1 | 35,8 | $Q_1 3$ |
| 3 | 17,1 | $P_1 20$ | 3 | 93,2 | $R_2 16$ | 1 | 38,0 | — |
| 3 | 29,3 | $R_1 9$ | 3 | 512,0 | $R_1 18$ | 1 | 39,9 | $R_2 1$ |
| 3 | 38,5 | $R_2 8$ | 3 | 18,1 | $Q_1 24$ | 1 | 43,9 | $R_1 8$ |
| 3 | 40,7 | $Q_2 11$ | 1 | 20,9 | $P_1 28$ | 1 | 47,9 | $R_2 7$ |
| 3 | 47,6 | $Q_1 16$ | 3 | 32,5 | $Q_2 20$ | 3 | 49,7 | $Q_2 25, P_1 6$ |
| 3 | 50,7 | $P_2 18$ | 1 | 40,5 | $P_2 26$ | 1 | 53,1 | $Q_2 3$ |
| 2 | 55,0 | $P_1 21$ | 3 | 49,0 | $R_2 17$ | 1 | 54,6 | $P_2 5, R_1 2$ |
| 3 | 62,0 | $R_1 10$ | 2 | 67,5 | $R_1 19$ | 1 | 57,2 | $Q_1 4$ |
| 3 | 74,1 | $Q_2 12, R_2 9$ | 2 | 79,8 | $Q_1 25$ | 1 | 61,5 | $Q_2 10$ |
| 1 | 80,1 | — | 3 | 89,8 | $P_1 29, Q_2 21$ | 1 | 66,2 | $R_2 2$ |
| 3 | 83,1 | $Q_1 17$ | 3 | 91,7 | $2P-5D$ | 1 | 68,8 | $Q_1 29$ |
| 3 | 87,7 | $P_2 19$ | 1 | 605,9 | $P_2 27$ | 2 | 69,6 | $R_2 22$ |
| 1 | 94,3 | — | 2 | 07,5 | $R_2 18$ | 1 | 79,9 | $Q_2 4$ |
| 3 | 96,2 | $P_1 22$ | 2 | 21,3 | $2P-5d_2$ | 1 | 82,2 | $P_1 7, R_1 3, P_2 6$ |
| 3 | 97,1 | $R_1 11$ | 2 | 25,8 | $R_1 20$ | 1 | 86,0 | $Q_1 5$ |
| 3 | 209,7 | $Q_2 13$ | 1 | 31,4 | $P_1 6, P_1 5$ | 2 | 88,6 | $R_1 24$ |
| 3 | 12,4 | $R_2 10$ | 1 | 34,4 | $P_1 4, P_1 7$ | 1 | 96,3 | $Q_2 11$ |
| 3 | 21,5 | $Q_1 18$ | 1 | 40,1 | $P_1 8$ | 1 | 99,4 | $R_2 3$ |
| 2 | 28,1 | $P_2 20$ | 2 | 45,4 | $Q_1 26$ | 1 | 914,0 | $R_1 10, Q_2 5$ |
| 3 | 34,6 | $R_1 12$ | 3 | 50,0 | $P_1 9, Q_2 22$ | 1 | 15,7 | $P_2 31$ |
| 1 | 40,5 | $P_1 23$ | 1 | 58,3 | $P_2 3, P_2 4$ | 1 | 16,7 | $R_1 4$ |
| 3 | 48,0 | $Q_2 14$ | 1 | 60,7 | $P_1 10, P_2 5$ | 1 | 19,4 | $P_2 7$ |
| 1 | 49,7 | — | 1 | 64,3 | $P_1 30, Q_2 3$ | 2 | 23,1 | $Q_1 6, R_2 9, Q_2 26, P_1 8$ |
| 3 | 53,0 | $R_2 11$ | 1 | 65,7 | — | 1 | 34,2 | $Q_2 12$ |
| 3 | 63,0 | $Q_1 19$ | 3 | 68,7 | $R_2 19, Q_1 4$ | 1 | 39,4 | $R_2 4$ |
| 2 | 71,5 | $P_2 21$ | 2 | 75,5 | $P_1 11, P_2 28, Q_1 5$ | 2 | 42,6 | $R_2 23$ |
| 3 | 74,5 | $R_1 13$ | 1 | 85,3 | $Q_1 6$ | 1 | 53,5 | $Q_1 30$ |
| 3 | 88,8 | $P_1 24, Q_2 15$ | 2 | 86,9 | $R_1 21, R_1 1$ | 1 | 55,5 | $Q_2 6$ |
| 3 | 96,0 | $R_2 12$ | 1 | 93,9 | $P_1 12$ | 1 | 58,7 | $R_1 5$ |
| 3 | 307,5 | $Q_1 20$ | 1 | 97,0 | $Q_2 3$ | 2 | 62,4 | $R_1 25$ |
| 3 | 17,0 | $R_1 14$ | 1 | 98,2 | $Q_1 7$ | 1 | 64,5 | $R_2 10, P_2 8$ |
| 2 | 18,1 | $P_2 22$ | 1 | 709,4 | $R_2 2$ | 1 | 68,0 | $Q_1 7$ |
| 1 | 22,5 | — | 3 | 13,2 | $Q_2 23, Q_1 8$ | 1 | 75,0 | — |
| 1 | 26,1 | — | 2 | 15,1 | $P_1 13, Q_1 27$ | 1 | 86,5 | $R_2 5$ |
| 3 | 32,2 | $Q_2 16$ | 1 | 30,2 | $Q_2 5$ | 2 | 26000,4 | $Q_2 27$ |
| 3 | 40,7 | $P_1 25$ | 3 | 32,7 | $Q_1 9, R_2 20$ | 1 | 05,2 | $Q_2 7$ |
| 3 | 41,5 | $R_2 13$ | 3 | 50,9 | $P_2 29, Q_2 6, R_1 22$ | 1 | 08,4 | $R_1 6$ |
| 3 | 55,0 | $Q_1 21$ | 1 | 54,2 | $Q_1 10$ | 1 | 19,0 | $R_2 24$ |
| 3 | 61,8 | $R_1 15$ | 1 | 56,5 | $R_2 4$ | 2 | 23,7 | $Q_1 8$ |
| 2 | 68,1 | $P_2 23$ | 1 | 60,2 | — | 1 | 39,9 | $R_1 26$ |
| 3 | 78,1 | $Q_2 17$ | 1 | 74,1 | — | 1 | 41,3 | $R_2 6$ |
| 3 | 89,4 | $R_2 14$ | 3 | 79,8 | $Q_2 24$ | 1 | 47,7 | — |
| 1 | 96,4 | $P_1 26$ | 1 | 84,0 | $R_2 5, Q_2 7$ | 1 | 57,1 | — |
| 1 | 402,1 | — | 2 | 89,5 | $Q_1 28$ | 1 | 63,5 | $Q_2 8$ |
| 3 | 05,9 | $Q_1 22$ | 2 | 99,7 | $R_2 21, Q_2 8$ | 1 | 66,9 | $R_1 7$ |
| 3 | 09,2 | $R_1 16$ | 1 | 806,9 | $Q_1 12$ | 2 | 81,7 | $Q_2 28$ |
| 2 | 21,8 | $P_2 24$ | 1 | 10,8 | $P_1 4$ | 1 | 98,6 | $R_2 25$ |

| $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 26104,0 | $R_2$ 7 | 1 | 26575,9 | — | 2 | 26832,4 | — |
| 1 | 07,8 | — | 1 | 78,9 | — | 2 | 37,2 | $P_1$ 13 |
| 1 | 17,4 | — | 2 | 84,9 | $Q_2$ 7 | 0 | 38,5 | $P_1$ 3 |
| 1 | 21,1 | $R_1$ 27 | 1 | 90,6 | $P_2$ 10 | 0 | 41,1 | — |
| 1 | 32,6 | — | 2 | 92,5 | $P_1$ 12 | 3 | 45,0 | — |
| 1 | 35,5 | $R_1$ 8 | 2 | 93,1 | $R_1$ 6 | 2 | 48,3 | $P_1$ 14, $P_1$ 2 |
| 1 | 61,9 | — | 2 | 94,8 | $R_2$ 5 | 3 | 52,1 | — |
| 1 | 67,3 | $Q_2$ 29 | 1 | 600,5 | — | 2 | 54,2 | $P_2$ 5, $R_2$ 10 |
| 1 | 75,3 | $R_2$ 8 | 2 | 02,1 | $Q_1$ 9 | 2 | 55,2 | $P_2$ 6, $P_2$ 15, $P_2$ 4 |
| 1 | 81,8 | $R_2$ 26 | 1 | 09,3 | — | 1 | 57,6 | $P_2$ 7 |
| 1 | 206,6 | $R_1$ 28 | 1 | 11,8 | — | 0 | 58,7 | $P_2$ 3 |
| 1 | 57,8 | $Q_2$ 30 | 2 | 23,6 | $Q_2$ 8 | 3 | 62,0 | $P_1$ 15, $Q_1$ 3, $P_2$ 8 |
| 1 | 68,8 | $R_2$ 27 | 1 | 28,8 | — | 2 | 63,8 | $Q_1$ 2, $Q_1$ 4 |
| 1 | 96,5 | $R_1$ 29 | 2 | 33,1 | $R_1$ 7, $P_2$ 11 | 2 | 66,5 | $Q_1$ 5, $Q_1$ 1 |
| 1 | 353,9 | — | 2 | 37,0 | $R_2$ 6 | 2 | 69,0 | $P_2$ 9 |
| 1 | 59,8 | $R_2$ 28 | 1 | 39,8 | — | 2 | 71,1 | $Q_1$ 6 |
| 1 | 91,7 | $R_1$ 30 | 1 | 41,2 | $P_1$ 13 | 3 | 77,7 | $P_1$ 16, $Q_1$ 7, $Q_2$ 1, $P_2$ 10 |
| 1 | 422,5 | $P_1$ 4, $P_1$ 3 | 1 | 43,4? | $Q_1$ 10 | 0 | 81,0 | — |
| 1 | 26,1 | $P_1$ 5 | 1 | 59,4 | — | 3 | 86,5 | $Q_1$ 8, $Q_2$ 2 |
| 2 | 34,7 | $P_1$ 6 | 1 | 61,2 | — | 2 | 88,5 | $P_2$ 11 |
| 1 | 45,2 | $P_2$ 3 | 2 | 67,2 | $Q_2$ 9 | 0 | 90,0 | $R_1$ 1 |
| 2 | 48,3 | $P_1$ 7, $Q_1$ 2 | 1 | 74,1 | — | 0 | 91,5 | — |
| 1 | 51,7 | $P_2$ 4 | 2 | 77,6 | $R_1$ 8 | 0 | 92,3 | — |
| 2 | 56,0 | $Q_1$ 3 | 2 | 79,0 | $P_2$ 12 | 0 | 93,2 | $R_2$ 1 |
| 2 | 62,9 | $P_2$ 5, $Q_2$ 2 | 2 | 83,8 | $R_2$ 7 | 2 | 95,0 | $P_1$ 17, $Q_2$ 13 |
| 2 | 64,9 | $R_1$ 1 | 2 | 92,2 | $Q_1$ 11 | 3 | 97,1 | $Q_1$ 9, $Q_2$ 3 |
| 2 | 66,7 | $P_1$ 8 | 2 | 93,6 | $P_1$ 14 | 2 | 901,2 | $P_2$ 12 |
| 2 | 68,5 | $Q_1$ 4 | 1 | 98,4 | — | 0 | 02,5 | $R_1$ 2 |
| 2 | 72,3 | $R_2$ 1 | 1 | 703,5 | — | 3 | 09,6 | $Q_1$ 10, $Q_2$ 4 |
| 2 | 78,2 | $Q_2$ 3, $P_2$ 6 | 1 | 12,0 | — | 0 | 11,4 | $R_2$ 2 |
| 2 | 81,4 | $R_1$ 2 | 2 | 15,7 | $Q_2$ 10 | 1 | 15,3 | $P_2$ 18 |
| 2 | 85,6 | $Q_1$ 5 | 2 | 27,1 | $R_1$ 9 | 2 | 16,6 | $P_2$ 13, $R_1$ 3 |
| 2 | 90,4 | $P_1$ 9 | 2 | 31,4 | $P_2$ 13 | 0 | 20,8 | $R_2$ 11 |
| 2 | 96,2 | $R_2$ 2 | 2 | 35,3 | $R_2$ 8 | 0 | 21,9 | — |
| 2 | 97,8 | $Q_2$ 4 | 1 | 40,6 | — | 2 | 23,7 | $Q_2$ 5 |
| 2 | 99,1 | $P_2$ 7 | 2 | 45,1 | $Q_1$ 12 | 2 | 24,5 | $Q_1$ 11 |
| 2 | 502,4 | $R_1$ 3 | 1 | 53,6 | $P_1$ 15 | 0 | 27,3 | — |
| 2 | 07,3 | $Q_1$ 6 | 1 | 54,8 | — | 0 | 31,6 | $R_2$ 3 |
| 1 | 10,6 | — | 1 | 68,5 | — | 2 | 33,3 | $R_1$ 4, $P_2$ 14 |
| 1 | 14,5 | — | 2 | 73,9 | $Q_2$ 11 | 0 | 36,1 | — |
| 1 | 15,7 | — | 2 | 80,4 | $R_1$ 10 | 1 | 37,8 | — |
| 2 | 19,3 | $P_1$ 10 | 1 | 88,1 | — | 1 | 39,6 | $Q_2$ 6, $P_1$ 19 |
| 2 | 22,2 | $Q_2$ 5 | 1 | 89,9 | $P_2$ 14 | 1 | 41,2 | $Q_1$ 12 |
| 2 | 24,7 | $P_2$ 8, $R_2$ 3 | 2 | 93,4 | $R_2$ 9 | 1 | 51,4 | $R_1$ 5 |
| 2 | 27,9 | $R_1$ 4 | 1 | 802,4 | — | 2 | 53,0 | $P_2$ 15 |
| 1 | 32,5 | — | 2 | 03,9 | $Q_1$ 13 | 1 | 53,7 | $R_2$ 4 |
| 2 | 34,0 | $Q_1$ 7 | 2 | 12,8 | $P_1$ 8 | 2 | 57,6 | $Q_2$ 7 |
| 1 | 42,7 | — | 2 | 14,0 | $P_1$ 9, $P_1$ 7 | 2 | 59,9 | $Q_1$ 13 |
| 1 | 46,6 | — | 2 | 16,4 | $P_1$ 10 | 1 | 63,2 | — |
| 2 | 51,2 | $Q_2$ 6 | 2 | 17,4 | $P_1$ 6 | 1 | 66,0 | $P_1$ 20, $Q_2$ 14 |
| 2 | 53,6 | $P_1$ 11 | 2 | 21,2 | $P_1$ 11 | 2 | 71,2 | $R_1$ 6 |
| 2 | 55,2 | $P_2$ 9 | 1 | 22,5 | $P_1$ 5 | 2 | 74,8 | $P_2$ 16 |
| 2 | 57,4 | $R_2$ 4 | 2 | 28,2 | $P_1$ 12 | 3 | 77,4 | $Q_2$ 8, $R_2$ 5 |
| 2 | 58,2 | $R_1$ 5 | 1 | 29,5 | $P_1$ 4 | 3 | 81,0 | $Q_1$ 14 |
| 2 | 65,4 | $Q_1$ 8 | 1 | 30,1 | $Q_2$ 12 | 4 | 88,5 | $2\,P-6\,D$ |

| $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 26990,8 | — | 0 | 27235,2 | $R_1$ 15, $P_2$ 24 | 2 | 27448,2 | $Q_1$ 6 |
| 2 | 93,1 | $R_2$ 12, $R_1$ 7 | 3 | 38,0 | $R_2$ 13 | 2 u | 50,9 | — |
| 0 | 95,5 | $P_1$ 21 | 1 | 38,6 | — | 1 | 53,3 | $P_2$ 8 |
| 3 | 98,8 | $P_2$ 17, $Q_2$ 9 | 2 | 42,6 | $Q_2$ 17 | 2 d | 55,1 | $Q_2$ 4 |
| 1 | 27003,6 | $R_2$ 6 | 1 | 44,5 | — | 1 | 57,3 | — |
| 2 | 04,4 | $Q_1$ 15 | 1 | 51,9 | — | 2 | 57,9 | $P_1$ 12 |
| 1 | 08,5 | $2P-6d_2$ | 5 | 62,9 | $G$ | 1 | 59,9 | $R_2$ 2 |
| 2 | 16,5 | $R_1$ 8 | 3 | 65,6 | $G$ | 1 | 61,4 | $R_1$ 3 |
| 1 | 21,0 | — | 1 | 67,0 | — | 1 | 63,0 | — |
| 2 | 22,7 | $P_1$ 22, $Q_2$ 10 | 2 | 70,7 | — | 2 | 63,7 | $Q_2$ 22 |
| 1 | 25,1 | $P_2$ 18 | 2 | 71,6 | — | 1 | 64,9 | $R_2$ 18 |
| 2 | 29,7 | $Q_1$ 16 | 2 | 74,0 | $Q_1$ 23, $R_1$ 16 | 2 | 66,3 | $Q_1$ 7 |
| 1 | 31,3 | $R_2$ 7 | 2 | 77,0 | — | 3 d | 70,5 | — |
| 2 | 42,0 | $R_1$ 9 | 2 | 79,1 | $P_2$ 25, $R_2$ 14 | 1 | 73,2 | $P_2$ 9 |
| 0 | 43,8 | — | 0 | 81,0 | — | 2 | 74,4 | $Q_2$ 5 |
| 0 | 45,7 | — | 2 | 82,5 | — | 1 | 76,1 | — |
| 3 | 47,9 | $Q_2$ 11 | 1 | 84,1 | $Q_2$ 18 | 3 | 80,5 | — |
| 3 | 54,0 | $P_2$ 19, $P_1$ 23 | 30 | 89,9 | $2p_1-3D$ | 1 | 82,2 | $R_1$ 4 |
| 3 | 57,4 | $Q_1$ 17 | 20 | 93,2 | $2p_1-3d_3$ | 1 | 85,5 | $R_2$ 3 |
| 2 | 60,8 | $R_2$ 8 | 2 | 98,6 | — | 3 d | 87,6 | $P_1$ 13, $Q_1$ 8 |
| 2 | 69,3 | $R_1$ 10 | 0 | 302,0 | — | 1 d | 90,7 | — |
| 0 | 70,8 | $R_2$ 13 | 3 | 06,3 | — | 1 | 93,6 | — |
| 3 | 75,5 | $Q_2$ 12 | 0 | 08,6 | — | 3 | 96,7 | $P_2$ 10, $Q_2$ 6 |
| 1 | 85,4 | $P_2$ 20 | 0 | 11,6 | — | 2 | 98,2 | — |
| 2 | 87,6 | $P_1$ 24, $Q_1$ 18 | 1 | 14,9 | — | 1 | 500,3 | — |
| 1 | 90,3 | — | 5 | 17,3 | $G$, $R_1$ 17, $Q_2$ 24 | 1 | 01,3 | — |
| 1 | 92,3 | $R_2$ 9 | 3 | 20,3 | $G$ | 0 | 03,6 | — |
| 1 | 98,5 | $R_1$ 11 | 2 | 22,7 | $R_2$ 15 | 2 | 06,4 | $R_1$ 5 |
| 2 | 104,8 | $Q_2$ 13 | 2 | 24,5 | — | 1 | 08,2 | — |
| 1 | 19,4 | $P_2$ 21 | 8 | 26,1 | $G$ | 1 | 09,5 | — |
| 2 | 20,3 | $Q_1$ 19 | 3 | 33,5 | $G$ | 3 | 12,5 | $Q_2$ 23, $Q_1$ 9 |
| 1 | 25,6 | $R_2$ 10 | 1 | 37,8 | — | 3 | 14,6 | $R_2$ 4 |
| 3 | 29,4 | $R_1$ 12 | 3 | 44,7 | — | 2 | 16,7 | $R_2$ 19 |
| 2 | 36,2 | $Q_2$ 14 | 20 | 53,2 | $2p_1-3d_2$ | 1 | 18,3 | $P_1$ 14 |
| 0 | 43,4 | — | 8 | 60,9 | $G$, $R_1$ 18 | 3 | 22,7 | $Q_2$ 7 |
| 0 | 54,3 | $P_2$ 22 | 3 | 68,2 | $R_2$ 16 | 3 u | 25,1 | $P_2$ 11 |
| 1 | 55,6 | $Q_1$ 20 | 3 | 72,1 | — | 2 | 30,5 | — |
| 0 | 56,4 | — | 5 | 80,3 | $G$, $P_1$ 17 | 2 | 34,2 | $R_1$ 6 |
| 1 | 61,2 | $R_2$ 11 | 30 | 88,2 | $2p_1-3d_1$ | 3 | 37,2 | — |
| 1 | 62,8 | $R_1$ 13 | 1 | 99,2 | — | 0 | 38,8 | — |
| 0 | 64,3 | — | 1 | 400,8 | $P_1$ 9 | 3 | 40,6 | $Q_1$ 10 |
| 2 | 69,8 | $Q_2$ 15 | 2 | 03,3 | — | 1 | 42,7 | — |
| 1 | 71,7 | — | 2 | 07,7 | — | 2 | 46,9 | $R_2$ 5 |
| 0 | 81,3 | — | 10 | 15,4 | $G$, $R_2$ 17 | 0 | 48,0 | — |
| 0 | 84,0 | — | 1 | 22,6 | $Q_1$ 4 | 2 | 52,3 | $Q_2$ 8 |
| 2 | 93,3 | $Q_1$ 21 | 2 u | 24,6 | $P_2$ 6 | 2 | 53,6 | $P_1$ 15 |
| 1 | 96,0 | $P_2$ 23 | 1 | 26,8 | $Q_2$ 2 | 1 | 55,6 | $P_2$ 12 |
| 2 | 98,2 | $R_1$ 14, $R_2$ 12 | 1 | 29,4 | $R_1$ 1 | 1 | 56,5 | — |
| 2 | 205,0 | $Q_2$ 16 | 0 | 31,6 | — | 0 | 57,5 | — |
| 1 | 08,3 | — | 1 | 33,7 | $Q_1$ 5 | 1 | 61,5 | — |
| 0 | 11,2 | — | 2 | 35,7 | $P_1$ 11 | 3 | 65,3 | $R_1$ 7 |
| 1 | 17,3 | — | 1 d | 37,4 | $P_2$ 7, $R_2$ 1 | 1 | 67,0 | — |
| 0 | 22,6 | — | 1 | 39,3 | $Q_2$ 3 | 3 | 68,6 | $R_2$ 20 |
| 0 | 24,7 | — | 1 | 41,1 | — | 2 | 70,9 | — |
| 2 | 33,6 | $Q_1$ 22 | 3 | 43,3 | $R_1$ 2 | 2 | 74,4 | $Q_1$ 11 |

| *I* | $\nu$ | Ser. | *I* | $\nu$ | Ser. | *I* | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | 27577,6 | — | 1 | 27761,1 | — | 1 | 28015,4 | — |
| 0 | 80,1 | — | 1 | 69,7 | $P_2$ 17 | 2 | 16,7 | — |
| 1 | 80,9 | — | 0 | 72,6 | — | 0 | 18,4 | — |
| 2 | 82,6 | $R_2$ 6 | 1 | 74,2 | $R_1$ 12 | 2 | 20,0 | — |
| 2 | 85,2 | $Q_2$ 9 | 2 u | 76,9 | — | 0 | 21,4 | $P_2$ 21 |
| 0 | 86,1 | — | 1 | 80,1 | — | 3 | 22,6 | — |
| 1 | 87,9 | — | 0 | 82,5 | — | 2 | 28,9 | — |
| 1 | 90,4 | $P_2$ 13 | 1 | 85,8 | — | 0 u | 31,9 | — |
| 1 | 93,2 | $P_1$ 16 | 2 | 94,2 | $Q_1$ 16 | 0 u | 34,1 | — |
| 2 | 99,6 | $R_1$ 8 | 2 | 97,9 | $P_1$ 20 | 1 u | 39,4 | — |
| 2 | 601,1 | — | 2 | 805,3 | $Q_2$ 14 | 0 u | 40,6 | — |
| 2 | 04,3 | — | 2 | 11,5 | — | 0 u | 46,5 | — |
| 2 | 07,0 | — | 1 | 13,2 | $R_2$ 11 | 2 | 48,0 | $Q_1$ 20 |
| 2 | 10,3 | $Q_1$ 12 | 1 | 20,2 | — | 2 | 51,3 | $Q_2$ 18 |
| 1 | 11,7 | — | 2 | 25,2 | $P_2$ 18 | 2 u | 55,0 | — |
| 1 | 13,2 | — | 2 | 26,8 | $R_1$ 13 | 2 | 61,4 | $R_2$ 15 |
| 3 | 21,6 | $Q_2$ 10, $R_2$ 7 | 1 | 36,9 | — | 2 | 67,1 | — |
| 2 | 25,0 | — | 1 | 40,4 | $2p-7d_2$? | 2 | 69,0 | — |
| 2 | 27,3 | $R_2$ 21 | 2 | 50,8 | $Q_1$ 17 | 1 | 72,0 | — |
| 1 | 28,9 | $P_2$ 14 | 2 | 60,7 | $Q_2$ 15 | 2 u | 76,5 | $R_1$ 17 |
| 0 | 32,0 | — | 2 | 62,6 | $P_1$ 21 | 0 u | 82,9 | — |
| 0 | 34,9 | — | 1 | 69,7 | $R_2$ 12 | 1 | 90,5 | — |
| 3 d | 37,3 | $R_1$ 9, $P_1$ 17 | 2 | 78,2 | — | 0 | 91,4 | — |
| 2 | 42,3 | — | 2 | 80,2 | — | 2 | 95,4 | — |
| 2 | 50,3 | $Q_1$ 13 | 1 | 83,2 | $R_1$ 14 | 1 | 97,3 | $P_2$ 22 |
| 0 | 53,0 | — | 1 | 85,8 | $P_2$ 19 | 3 | 109,4 | — |
| 2 | 55,8 | — | 0 | 902,9 | — | 2 | 20,5 | — |
| 2 | 65,0 | $R_2$ 8 | 2 | 07,6 | — | 3 d | 24,0 | $Q_2$ 19, $Q_1$ 21 |
| 2 | 66,3 | $Q_2$ 11 | 2 | 11,6 | $Q_1$ 18 | 2 | 30,0 | — |
| 1 | 71,7 | $P_2$ 15 | 2 | 19,7 | $Q_2$ 16 | 2 | 33,0 | $R_2$ 16 |
| 1 | 72,8 | — | 1 | 22,0 | — | 1 | 36,5 | — |
| 1 | 74,0 | — | 2 | 29,7 | $R_2$ 13 | 1 | 39,8 | — |
| 2 | 78,0 | $R_1$ 10 | 1 | 32,1 | $P_1$ 22? | 1 | 49,9 | $R_1$ 18 |
| 2 | 83,0 | $R_2$ 22 | 1 | 34,8 | — | 1 | 51,2 | — |
| 2 | 86,1 | $P_1$ 18 | 2 | 43,6 | $R_1$ 15 | 2 | 65,7 | — |
| 1 | 87,2 | — | 2 | 47,4 | — | 2 | 72,5 | — |
| 2 | 94,2 | $Q_1$ 14 | 0 | 50,6 | — | 1 | 74,5 | — |
| 0 | 95,7 | — | 2 | 52,5 | $P_2$ 20 | 1 | 75,5 | — |
| 3 | 706,6 | $Q_2$ 12 | 1 | 54,4 | — | 0 u | 79,6 | $P_2$ 23 |
| 2 | 11,4 | $R_2$ 9 | 2 | 62,9 | — | 2 | 94,3 | — |
| 1 | 12,9 | — | 2 | 64,4 | — | 0 | 99,3 | — |
| 1 | 16,9 | — | 1 | 66,2 | — | 2 | 201,0 | $Q_2$ 20 |
| 1 | 18,3 | $P_2$ 16 | 0 | 67,3 | — | 2 | 06,0 | $Q_1$ 22 |
| 1 | 21,1 | — | 2 d | 68,6 | — | 2 | 08,8 | $R_2$ 17 |
| 1 | 23,5 | — | 0 | 71,2 | — | 3 d | 15,9 | — |
| 1 | 25,5 | $R_1$ 11 | 2 | 72,6 | — | 2 | 24,3 | — |
| 1 | 26,5 | — | 3 u | 77,4 | — | 1 | 27,6 | $R_1$ 19 |
| 0 | 32,0 | — | 1 | 78,3 | $Q_1$ 19 | 1 | 30,1 | — |
| 1 | 39,7 | $P_1$ 19 | 2 | 83,3 | $Q_2$ 17 | 1 | 32,6 | — |
| 2 | 42,0 | $Q_1$ 15 | 1 | 86,5 | — | 2 | 37,0 | — |
| 2 | 46,3 | — | 2 | 91,2 | — | 0 | 46,9 | — |
| 1 | 47,6 | — | 2 | 93,7 | $R_2$ 14 | 3 | 57,5 | — |
| 2 | 53,9 | $Q_2$ 13 | 2 | 28003,5 | — | 0 | 69,0 | — |
| 1 | 58,0 | — | 2 | 07,8 | $R_1$ 16 | 2 | 77,4 | — |
| 2 | 59,9 | $R_2$ 10 | 1 | 10,3 | $P_1$ 23 | 1 | 83,3 | $Q_2$ 21 |

| *I* | $\nu$ | Ser. | *I* | $\nu$ | Ser. | *I* | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 28284,9 | — | 2 | 28627,0 | $P_1$ 14 | 1 | 28780,0 | — |
| 1 | 89,0 | $R_2$ 18 | 1 | 28,9 | $Q_2$ 2 | 2 | 83,1 | $Q_2$ 10 |
| 3 d? | 95,8 | $Q_1$ 23 | 1 | 30,8 | $P_2$ 8, $R_1$ 1 | 0 | 87,3 | — |
| 1 | 310,4 | $R_1$ 20 | 1 | 32,2 | — | 1 | 93,7 | — |
| 2 | 13,9 | — | 3 | 34,2 | $Q_1$ 6 | 1 | 96,3 | $P_1$ 20 |
| 2 | 31,2 | — | 1 | 39,7 | $Q_2$ 3 | 3 | 802,8 | $R_1$ 9, $Q_1$ 14 |
| 0 | 44,2 | — | 1 | 40,9 | $R_2$ 1 | 1 | 05,3 | $R_2$ 7 |
| 1 | 47,2 | — | 1 | 43,1 | $P_2$ 9 | 1 | 06,6 | $P_2$ 16 |
| 1 | 49,6 | — | 1 | 44,8 | $R_1$ 2 | 2 | 12,4 | — |
| 1 | 71,3 | $Q_2$ 22 | 2 | 46,3 | $Q_1$ 7 | 1 | 14,7 | — |
| 1 | 73,3 | $R_2$ 19 | 1 | 48,0 | $P_1$ 15 | 1 u | 18,4 | $Q_2$ 11 |
| 0 u | 91,8 | $Q_1$ 24? | 2 | 52,5 | $Q_2$ 4 | 1 u | 25,2 | — |
| 1 | 98,3 | $R_1$ 21 | 0 | 55,0 | — | 1 | 29,7 | — |
| 1 | 411,2 | — | 0 | 56,3 | — | 1 | 33,8 | $R_1$ 10 |
| 0 | 62,0 | — | 1 | 58,0 | $P_2$ 10 | 3 | 36,1 | $Q_1$ 15, $P_1$ 21 |
| 1 | 62,5 | — | 2 d | 60,1 | $R_1$ 3, $Q_1$ 8 | 1 | 39,3 | — |
| 1 | 65,2 | — | 1 | 62,3 | $R_2$ 2 | 2 | 41,2 | $R_2$ 8, $P_2$ 17 |
| 2 | 75,5 | — | 2 | 66,0 | — | 1 | 45,4 | — |
| 0 | 81,3 | — | 2 | 68,0 | $Q_2$ 5 | 2 | 48,1 | $Q_2$ 12 |
| 0 | 92,1 | — | 2 | 71,4 | $P_1$ 16 | 0 | 54,8 | — |
| 0 | 98,6 | — | 1 | 74,2 | — | 0 | 55,5 | — |
| 3 u | 504,0 | — | 3 d | 77,4 | $P_2$ 11, $Q_1$ 9, $R_1$ 4 | 0 | 56,4 | — |
| 0 | 25.4 | — | 3 | 85,8 | $R_2$ 3, $Q_2$ 6 | 1 | 59,9 | — |
| 2 | 34,1 | — | 1 | 87,3 | — | 1 | 61,8 | — |
| 0 d | 38,6 | — | 1 | 92,9 | — | 0 | 63,3 | — |
| 2 | 47,0 | — | 2 | 96,2 | $Q_1$ 10 | 0 | 66,8 | — |
| 2 | 48,0 | — | 2 | 97,2 | $P_2$ 12, $R_1$ 5 | 0 | 68,8 | — |
| 2 | 53,0 | — | 2 | 98,5 | $P_1$ 17 | 1 u | 71,5 | $R_1$ 11 |
| 1 | 55,1 | — | 0 | 704,8 | — | 1 u | 72,5 | $Q_1$ 16 |
| 1 | 56,7 | — | 2 | 06,5 | $Q_2$ 7 | 0 | 73,8 | — |
| 1 | 60,2 | $P_1$ 7 | 0 | 09,1 | — | 0 | 75,8 | — |
| 2 | 61,9 | $P_1$ 6, $P_1$ 8 | 2 | 12,1 | $R_2$ 4 | 2 | 78,7 | $P_1$ 22, $P_2$ 18 |
| 0 | 64,0 | — | 0 | 13,9 | — | 2 | 81,1 | $R_2$ 9 |
| 2 | 65,6 | $P_1$ 5, $P_1$ 9 | 3 | 20,1 | $R_1$ 6, $Q_1$ 11, $P_2$ 13 | 2 | 84,0 | $Q_2$ 13 |
| 2 | 66,5 | — | 0 | 22,4 | — | 1 | 86,8 | — |
| 00 | 69,0 | — | 1 | 24,1 | — | 1 | 91,1 | — |
| 1 | 71,6 | $P_1$ 4 | 0 | 25,9 | — | 1 | 93,7 | — |
| 1 | 72,2 | $P_1$ 10 | 1 | 27,6 | $P_1$ 18 | 0 u | 99,9 | — |
| 2 | 81,2 | $P_1$ 3, $P_1$ 11 | 2 | 29,5 | $Q_2$ 8 | 2 u | 901,2 | — |
| 2 | 92,1 | $P_1$ 12 | 0 | 32,4 | — | 0 | 03,6 | — |
| 0 | 97,3 | — | 1 u | 35,7 | — | 0 | 06,1 | — |
| 1 | 98,5 | — | 2 | 39,7 | $R_2$ 5 | 2 | 08,7 | $R_1$ 12 |
| 2 | 600,9 | — | 1 | 42,2 | — | 2 | 09,6 | — |
| 0 | 02,3 | — | 2 | 45,0 | $R_1$ 7, $Q_1$ 12 | 2 | 12,2 | $Q_1$ 17 |
| 0 | 05,2 | — | 1 | 46,3 | $P_2$ 14 | 0 | 15,0 | — |
| 2 | 06,6 | $P_2$ 3, $P_2$ 4 | 2 | 49,5 | — | 1 | 19,5 | $P_2$ 19 |
| 1 | 08,7 | $P_2$ 5 | 0 | 52,4 | — | 3 | 22,3 | $R_2$ 10, $Q_2$ 14 |
| 2 | 09,8 | $P_1$ 13 | 2 | 55,0 | $Q_2$ 9 | 2 | 24,9 | $P_1$ 23 |
| 1 | 11,8 | $Q_1$ 2 | 0 | 57,6 | — | 00 | 27,0 | — |
| 2 | 13,6 | $P_2$ 6, $Q_1$ 3 | 1 | 60,5 | $P_1$ 19 | 00 | 28,4 | — |
| 1 | 15,1 | — | 0 | 62,4 | — | 0 | 32,0 | — |
| 2 | 18.0 | $Q_1$ 4 | 0 | 65,3 | — | 0 | 36,4 | — |
| 2 | 20,6 | $P_2$ 7 | 0 | 67,0 | — | 0 | 37,6 | — |
| 0 | 22,4 | — | 3 d | 72,7 | $R_1$ 8, $R_2$ 6, $Q_1$ 13 | 0 | 39,5 | — |
| 2 | 24,8 | $Q_1$ 5 | 1 | 74,9 | $P_2$ 15 | 1 | 44,2 | — |

| I | ν | Ser. | I | ν | Ser. | I | ν | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 28946,3 | — | 0 | 29266,3 | — | 0 | 29872,8 | $Q_2$ 29 |
| 0 | 47,3 | — | 2 | 72,5 | $Q_1$ 24, $Q_2$ 21 | 1 | 88,4 | — |
| 2 | 49,0 | $R_1$ 13 | 0 | 74,3 | — | 0 | 912,4 | $R_1$ 28 |
| 0 | 50,0 | — | 1 | 80,6 | $R_2$ 17 | 10 | 18,4 | — |
| 2 | 53,1 | $Q_1$ 18 | 0 | 92,0 | — | 1 | 48,7 | $R_2$ 26 |
| 0 | 55,3 | — | 0 | 95,8 | — | 0 | 52,0 | — |
| 0 | 59,6 | — | 0 | 98,2 | $P_2$ 26 | 0 | 77,7 | — |
| 0 | 61,9 | — | 1 | 308,4 | $R_1$ 20 | 0 | 30007,9 | — |
| 2 u | 63,6 | $Q_2$ 15, $P_2$ 20 | 0 | 10,6 | — | 0 | 26,2 | — |
| 2 u | 65,0 | $R_2$ 11 | 0 | 18,3 | — | 0 | 425,4 | — |
| 0 | 74,8 | $P_1$ 24 | 1 | 21,8 | — | 0 | 31,5 | — |
| 1 | 80,2 | — | 1 | 34,8 | $Q_2$ 22 | 0 | 36,4 | — |
| 2 | 91,9 | $R_1$ 14 | 1 | 37,4 | $Q_1$ 25 | 0 | 40,2 | — |
| 2 | 96,1 | — | 1 | 42,6 | $R_2$ 18? | 0 | 43,5 | — |
| 2 | 98,1 | $Q_1$ 19 | 1 | 46,0 | — | 2 | 72,3 | — |
| 2 | 29007,9 | $Q_2$ 16 | 1 | 70,2 | — | 0 | 86,9 | — |
| 2 d | 10,7 | $P_2$ 21, $R_2$ 12 | 1 | 71,7 | $R_1$ 21 | 0 | 97,5 | — |
| 1 | 24,8 | — | 1 | 78,5 | — | 0 | 502,8 | — |
| 2 u | 29,9 | $P_1$ 25 | 0 d | 94,1 | — | 0 | 08,5 | — |
| 2 | 37,5 | $R_1$ 15 | 1 | 400,4 | $Q_2$ 23 | 0 | 14,9 | — |
| 2 | 46,6 | $Q_1$ 20 | 1 u | 05,6 | — | 0 | 18,7 | — |
| 2 | 55,3 | $Q_2$ 17 | 2 | 07,6 | $Q_1$ 26, $R_2$ 19 | 1 | 33,5 | $P_1$ 8 |
| 2 | 58,6 | — | 0 | 22,2 | — | 2 | 34,3 | $P_1$ 9, $P_1$ 7 |
| 1 | 60,0 | $R_2$ 13 | 0 | 23,8 | — | 2 | 37,3 | $P_1$ 10 |
| 0 | 62,3 | — | 0 | 25,7 | — | 2 | 38,2 | $P_1$ 6 |
| 0 | 76,1 | — | 1 | 37,5 | $R_1$ 22 | 2 | 42,5 | $P_1$ 11, $P_1$ 12? |
| 1 | 78,6 | — | 1 | 69,2 | $Q_2$ 24 | 1 | 44,0 | $P_1$ 5 |
| 1 d | 86,4 | $R_1$ 16, $P_1$ 26 | 1 | 75,1 | $R_2$ 20 | 0 | 47,3 | $P_1$ 12? |
| 1 | 89,1 | — | 1 | 81,3 | $Q_1$ 27 | 1 | 51,7 | $P_1$ 4 |
| 1 | 92,0 | — | 0 | 99,0 | — | 0 | 53,0 | $P_1$ 12? |
| 1 | 96,0 | — | 1 | 507,5 | $R_1$ 23 | 0 | 55,0 | — |
| 1 | 97,9 | $Q_1$ 21 | 0 | 15,6 | — | 0 | 55,8 | — |
| 0 | 101,7 | — | 0 | 20,3 | — | 0 | 58,6 | — |
| 1 | 04,9 | $Q_2$ 18 | 0 | 31,5 | — | 2 | 60,7 | $P_1$ 13 |
| 2 u | 10,9 | $R_2$ 14 | 0 | 32,6 | — | 00 | 63,4 | $P_1$ 3 |
| 1 | 14,5 | $P_2$ 23 | 1 | 41,6 | $Q_2$ 25 | 0 | 65,4 | — |
| 2 | 22,5 | — | 1 | 45,7 | $R_2$ 21 | 2 | 73,0 | $P_1$ 14 |
| 1 | 29,6 | — | 0 | 51,6 | — | 0 | 76,7 | $P_1$ 2 |
| 1 | 31,0 | — | 1 | 59,7 | $Q_1$ 28 | 00 | 80,9 | — |
| 2 d | 35,1 | — | 1 | 80,5 | $R_1$ 24 | 0 | 83,2 | — |
| 2 d | 37,1 | $R_1$ 17 | 0 | 618,1 | $Q_2$ 26 | 1 u | 86,2 | $P_2$ 4 |
| 2 | 52,3 | $P_1$ 27, $Q_1$ 22 | 0 | 19,8 | $R_2$ 22 | 2 d | 87,3 | $P_2$ 5, $P_1$ 15 |
| 2 | 57,8 | $Q_2$ 19 | 0 | 25,4 | — | 1 u | 90,1 | $P_2$ 3, $P_2$ 6 |
| 1 | 65,0 | $R_2$ 15 | 0 | 43,2 | $Q_1$ 29 | 2 u | 93,3 | $Q_1$ 3, $P_2$ 2, $Q_1$ 2 |
| 0 | 72,0 | $P_2$ 24 | 1 u | 57,5 | $R_1$ 25 | 1 | 95,0 | $P_2$ 7 |
| 0 | 75,7 | — | 0 | 96,8 | $R_2$ 23 | 2 u | 96,6 | $Q_1$ 4, $Q_1$ 1 |
| 1 | 91,7 | $R_1$ 18 | 0 | 98,9 | $Q_2$ 27 | 0 | 99,6 | — |
| 1 | 210,4 | $Q_1$ 23 | 1 d | 738,2 | $R_1$ 26 | 3 d | 601,6 | $Q_1$ 5, $P_2$ 8 |
| 1 | 13,5 | $Q_2$ 20 | 0 | 46,6 | — | 1 d | 05,3 | $P_1$ 16, $Q_2$ 1 |
| 0 | 19,2 | $P_1$ 28 | 1 | 77,0 | $R_2$ 24 | 2 | 08,5 | $Q_1$ 6 |
| 1 | 21,6 | $R_2$ 16 | 0 | 83,3 | $Q_2$ 28 | 1 | 10,3 | — |
| 0 | 33,4 | $P_2$ 25 | 0 | 823,0 | $R_1$ 27 | 1 | 11,7 | $P_2$ 9, $Q_2$ 2 |
| 0 | 36,9 | — | 1 | 28,4 | — | 0 | 13,1 | — |
| 0 | 42,2 | — | 0 | 58,2 | — | 2 | 17,6 | $Q_1$ 7 |
| 1 | 48,6 | $R_1$ 19 | 0 | 60,7 | $R_2$ 25 | 1 | 19,4 | $Q_2$ 3 |

| $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. | $I$ | $\nu$ | Ser. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 30622,0 | — | 00 | 30728,6 | — | 2 | 30897,6 | $Q_2$ 15 |
| 1 | 23,0 | $P_2$ 10, $R_2$ 1 | 00 | 31,6 | — | 0 | 900,8 | — |
| 2 | 24,9 | $R_1$ 2, $P_1$ 17 | 1 | 32,5 | — | 2 | 03,0 | $Q_1$ 19 |
| 2 | 29,1 | $Q_1$ 8 | 0 | 35,7 | — | 0 | 06,5 | $P_2$ 21 |
| 1 | 31,1 | $Q_2$ 4 | 1 | 37,4 | $R_1$ 8 | 1 | 15,9 | $R_2$ 11 |
| 1 | 36,5 | $P_2$ 11 | 1 | 40,6 | $P_2$ 16 | 1 | 25,8 | $R_1$ 14 |
| 1 | 38,4 | $R_1$ 3 | 3 d | 43,5 | $Q_1$ 14, $R_2$ 6, $Q_2$ 10 | 2 u | 35,2 | $Q_2$ 16 |
| 3 d | 42,3 | $R_2$ 2, $Q_1$ 9 | 1 | 63,4 | $R_1$ 9, $P_1$ 22 | 2 u | 42,9 | $Q_1$ 20 |
| 2 | 44,6 | $Q_2$ 5 | 1 u | 66,6 | $Q_2$ 11? | 0 | 48,2 | — |
| 1 | 47,7 | $P_1$ 18 | 1 u | 68,3 | $P_2$ 17 | 0 | 51,6 | — |
| 00 | 50,4 | — | 2 | 70,1 | $Q_1$ 15 | 1 | 56,9 | $R_2$ 12 |
| 2 d | 53,7 | $P_2$ 12, $R_1$ 4 | 2 d | 73,6 | $R_2$ 7 | 1 | 64,9 | $R_1$ 15 |
| 2 | 57,9 | $Q_1$ 10 | 00 | 77,3 | $Q_2$ 11? | 1 | 75,3 | $Q_2$ 17 |
| 2 | 60,2 | $Q_2$ 6 | 0 | 83,1 | $R_1$ 10? | 1 | 85,0 | $Q_1$ 21 |
| 1 | 64,4 | $R_2$ 3 | 0 | 88,9 | $R_1$ 10? | 0 | 88,9 | — |
| 2 d | 71,6 | $P_2$ 13, $R_1$ 5 | 0 | 94,1 | $R_1$ 10? | 0 | 90,9 | — |
| 1 | 73,3 | $P_1$ 19 | 3 d | 99,2 | $Q_2$ 12, $P_2$ 18, $Q_1$ 16 | 00 | 97,7 | — |
| 2 | 76,2 | $Q_1$ 11 | 0 | 802,6 | — | 1 | 31000,0 | $R_2$ 13 |
| 2 | 78,2 | $Q_2$ 7 | 1 | 06,3 | $R_2$ 8 | 1 | 06,4 | $R_1$ 16 |
| 1 | 88,7 | $R_2$ 4 | 1 | 13,8 | — | 0 | 14,4 | — |
| 2 | 91,8 | $R_1$ 6, $P_2$ 14 | 1 | 22,1 | $R_1$ 11 | 1 | 17,7 | $Q_2$ 18 |
| 00 | 93,3 | — | 2 | 29,5 | $Q_2$ 13 | 0 | 28,3 | — |
| 2 | 96,2 | $Q_1$ 12 | 2 d | 31,6 | $Q_1$ 17, $P_2$ 19 | 0 | 31,0 | — |
| 2 | 97,9 | $Q_2$ 8 | 1 d | 40,5 | $R_2$ 9 | 00 | 35,9 | — |
| 0 | 701,3 | $P_1$ 20 | 0 | 46,5 | — | 0 | 41,2 | — |
| 00 | 04,6 | — | 1 | 54,4 | $R_1$ 12 | 0 | 42,8 | — |
| 00 | 08,5 | — | 2 | 62,5 | $Q_2$ 14 | 1 | 44,8 | $R_2$ 14 |
| 1 | 13,3 | $R_1$ 7 | 2 | 65,8 | $Q_1$ 18 | 1 | 50,1 | $R_1$ 17 |
| 2 | 15,2 | $R_2$ 5, $P_2$ 15 | 1 u | 68,1 | $P_2$ 20 | 00 | 52,0 | — |
| 2 | 18,4 | $Q_1$ 13 | 1 | 77,6 | $R_2$ 10 | 1 | 62,6 | $Q_2$ 19 |
| 2 | 20,0 | $Q_2$ 9 | 00 | 84,0 | — | 0 | 65,5 | — |
| 0 | 23,4 | — | 1 | 89,0 | $R_1$ 13 | 1 | 79,6 | — |

Zusammenfassung. 1. Die Emissionsbedingungen des Spektrums sprechen dafür, daß das Quecksilberhydrid Träger der Banden ist. 2. Aus der Strukturuntersuchung geht hervor, daß das Spektrum zwei Bandensysteme mit gemeinsamen Endzuständen umfaßt. Die Anfangszustände des langwelligen Systems ($\nu_0 = 24933{,}9$) sind aus Dublettermen, diejenigen des kurzwelligen Systems ($\nu_0 = 28617{,}1$) aus Einfachtermen aufgebaut. 3. Im kurzwelligen System sind Störungen vorhanden, die gesetzmäßig auf die Anfangszustände $n' = 0$ und $n' = 1$ verteilt sind, die aber nicht einwandfrei als Termdefekte darzustellen sind. Korrespondenzmäßige Betrachtungen über das Emissionsschema zeigen aber, daß die Ursache der Störungen auf eine bestimmte Partialfrequenz $\omega_m$ im Molekül zurückzuführen ist. 4. Eine möglichst vollständige Tabelle der Spektrallinien zwischen 4550 bis 3100 wird gegeben. Die Spektralterme des Spektrums sind empirisch berechnet.

Lund, Physikalisches Institut, Februar 1925.

# Über eine zeitlich periodische Welt und eine neue Behandlung des Problems der Ätherstrahlung.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 3. Februar 1925.)

**Es wird die Lösung der Wellengleichung in der Einsteinschen Zylinderwelt untersucht, wobei die Geschlossenheit der Welt auch noch auf die Zeitachse ausgedehnt wird. Es zeigt sich, daß der Äther eine materielle Schwingung nicht unverändert zur Ausstrahlung übernimmt, sondern mit einer Phasenverschiebung und einer Verstärkung der Amplitude, die von der Wellenlänge abhängt. Der Verstärkungsfaktor wächst über alle Grenzen, wenn wir uns gewissen „empfindlichen" Wellenlängen nähern, den Eigenschwingungen des Äthers. Die empfindlichen Frequenzen werden durch die räumliche Struktur der Welt bedingt und liegen außerordentlich dicht. Im Kugelraum sind sie äquidistant. Die Resultate lassen sich auf allgemeine räumlich geschlossene und zeitlich stationäre Welten übertragen, wenn nur Raum und Zeit senkrecht zueinander stehen. Eine unperiodische Welt entspricht dabei dem Grenzfall einer periodischen mit ins Unendliche wachsender Periode. Auf Grund der Resonanzeigenschaften des Äthers fällt das Bild, das man von den Strahlungsvorgängen und dem Unterschied zwischen strahlenden und nichtstrahlenden Zuständen entwerfen kann, von der klassischen Vorstellung in wesentlichen Zügen verschieden aus und korrespondiert mit gewissen Vorstellungen der Quantentheorie.**

1. Allgemeine Eigenschaften einer räumlich und zeitlich geschlossenen Welt. Die Tatsache, daß die Strahlungsvorgänge alle einseitig verlaufen in dem Sinne, daß die in divergierenden Kugelwellen forteilende Wellenstrahlung nicht durch konvergierende Wellen kompensiert wird, scheint in die Welt außer der thermodynamischen Irreversibilität auch noch eine Strahlungsirreversibilität hereinzubringen. Es hat den Anschein, als müßte die materiell angehäufte Energie immer mehr in diffuse Strahlungsenergie des Äthers übergehen, ohne daß eine vollständige Rückbildung in materielle Energie möglich wäre.

In bezug auf die thermodynamische Irreversibilität ist aber zu bedenken, daß die einseitige Zunahme der Entropie ein Wahrscheinlichkeitsgesetz ist, das auf Grund der Betrachtung von Teilsystemen abgeleitet wird. Das willkürliche Herausgreifen einer bestimmten Gruppierung von Molekülen bedeutet immer einen unwahrscheinlichen Zustand, der naturgemäß einem wahrscheinlicheren Raum läßt. Je weniger wir auf die

Individualität der Moleküle achten und je größere Systeme wir in Betracht ziehen, zu um so wahrscheinlicheren Zuständen gelangen wir, und es besteht die Möglichkeit, daß die Welt als Ganzes genommen, ohne Markierung der Moleküle, dauernd einen Zustand maximaler Entropie realisiert, also dauernd im thermodynamischen Gleichgewicht verweilt, trotzdem die thermodynamische Irreversibilität auf kleine Teilsysteme beschränkt gültig bleibt.

Was andererseits die Irreversibilität der Strahlung anbelangt, so werden die Verhältnisse in einer räumlich geschlossenen Welt, wie wir sie im Sinne der Einsteinschen Theorie allen Grund haben anzunehmen, gegenüber denen, die in einer unendlich ausgedehnten herrschen, wesentlich verschieden. Hier sind unter allen Umständen außer divergierenden Wellen auch konvergierende in Betracht zu ziehen, da jede divergierende Welle in genügend großer Entfernung zu einer konvergierenden wird. Es ist darum nicht gerechtfertigt, den Gedanken einer zeitlichen Geschlossenheit der Welt als a priori unmöglich von sich zu weisen, und es erscheint nicht überflüssig, zu untersuchen, zu welchen Konsequenzen eine solche Annahme führen muß, und ob nicht auch solche Erscheinungen im Rahmen ihrer Erklärungsmöglichkeiten liegen, die ihr auf den ersten Augenblick zu widersprechen scheinen.

Das logisch außerordentlich befriedigende einer allseitig geschlossenen, endlichen Welt gegenüber einer offenen und unendlichen besteht darin, daß in ihr das singuläre unendlich ferne Element ausgeschaltet ist, hauptsächlich aber, daß Randbedingungen jeder Art vermieden werden. Randbedingungen gehören unter Umständen zum Wesen des physikalischen Problems, besonders, wenn dieselben durch unsere Willkür vorgeschrieben werden. Sie bringen aber ein fremdes, unverständliches Element in die Naturbeschreibung, wenn es sich um die Randbedingungen der Welt im großen handelt. Nur in einer allseitig geschlossenen Welt ist es möglich, die Differentialgleichungen der Physik aus der Quellenverteilung allein, ohne Zuhilfenahme von Randbedingungen eindeutig zu lösen. Wie das zu geschehen hat, wollen wir an einem typischen Beispiel: an der Wellengleichung untersuchen. Das Postulat der zeitlichen Geschlossenheit bringt zugleich eine eindeutig vorgeschriebene mathematische Methode mit sich, die, wie vorauszusehen ist, von der üblichen Methode der retardierten Potentiale verschieden sein wird. Tatsächlich unterscheidet sich die neue Form der Lösung in wesentlichen Zügen von der klassischen und bietet Ausblicke auf Probleme, denen die klassische Methode machtlos gegenübersteht.

Wir wollen vorerst auf einige charakteristische Merkmale hinweisen, in denen sich eine zeitlich geschlossene Welt von einer zeitlich unendlichen unterscheidet. Die räumliche Geschlossenheit der Welt, die ja durch bekannte astronomische Tatsachen nahegelegt wird, wollen wir auf alle Fälle voraussetzen. Der räumliche Teil der Weltmetrik ist dann darstellbar in drei Winkelkoordinaten, die alle etwa den Variabilitätsbereich von 0 bis $2\pi$ haben mögen. Es sind also zwei Punkte als identisch zu betrachten, deren eine oder andere Koordinate um $2\pi$ differiert. Der Koordinatenraum einer solchen Welt ist ein Würfel von der Kantenlänge $2\pi$, dessen je zwei parallele Seiten zusammenfallen, wodurch ein allseitig geschlossenes Gebilde entsteht.

Erstrecken wir nun die Geschlossenheit der Welt auch noch auf die vierte Koordinate, so wird die ganze Weltmetrik darstellbar in vier Winkelkoordinaten, deren Variabilitätsbereich nunmehr durch einen vierdimensionalen Würfel mit der Kantenlänge $2\pi$ und mit zusammenfallenden Endflächen abgebildet werden kann.

Die Zeit ist also jetzt zu einer periodischen Koordinate geworden, und alle das Naturgeschehen charakterisierenden Größen sind, in ihrer Abhängigkeit von der Zeit betrachtet, periodische Funktionen derselben. Wir wollen aber gleich an dieser Stelle bemerken, daß diese zeitliche Periodizität nicht so zu deuten ist, als würde sich die Welt nach Ablauf einer „Weltperiode" wiederholen müssen[1]). Nehmen wir an, daß in der Welt sich alles nach Ablauf eines großen Zeitraumes periodisch wiederholt, so würde die Konstatierung dieser Wiederholung trotzdem praktisch unmöglich sein, denn hierzu müßte ein Bewußtsein angenommen werden, dessen Erinnerungsbilder mit der Zeit dauernd zuzunehmen hätten, um den Vergleich eines gegebenen Zustandes mit einem bereits früher dagewesenen zu ermöglichen. Dieses widerspricht aber unserer Annahme, daß in der Welt alles periodisch von der Zeit abhängen soll. Es wäre aber denkbar, daß die Wiederholung trotzdem theoretisch eintritt, weil die beiden Zustände wohl in allen ihren Eigenschaften übereinstimmen, aber zu zwei verschiedenen Zeitpunkten gehören. Diese Annahme widerspricht jedoch den Begriffen, die die Relativitätstheorie über die Bedeutung von Raum und Zeit gebildet hat. Demnach kommt der Zeit keine absolute Existenz zu, sondern nur die Bedeutung einer Koordinate, die der

[1]) Gedanke der „ewigen Wiederkunft", in dem wir die dichterisch intuitive Erfassung der zeitlich periodischen Beschaffenheit der Welt erblicken können. Vgl. insbesondere die wunderbaren Schilderungen in Nietzsches Zarathustra, III. Teil: „Vom Gesicht und Rätsel."

Existenz eines Weltpunktes zu ihrer Charakterisierung zugeordnet wird. Nicht der unveränderliche Fluß der Zeit bedingt das Geschehen, sondern aus dem Geschehen heraus wird der Zeitbegriff als ordnende Koordinate abgeleitet. Machen wir die Voraussetzung, daß die Beschreibung des zeitlichen Weltgeschehens durch eine endliche, geschlossene Mannigfaltigkeit möglich ist, so folgt die periodische Abhängigkeit von der Zeit gerade aus der Tatsache, daß die Veränderung der Zeitkoordinate um einen bestimmten Betrag zu demselben, nur einmal existierenden Weltpunkt zurückführt und nicht zu einem neuen.

Das charakteristische Merkmal einer sowohl räumlich wie zeitlich periodischen Welt besteht also in der Möglichkeit, das Weltgeschehen durch eine vierdimensionale, endliche und geschlossene Mannigfaltigkeit eindeutig darzustellen, während eine zeitliche Wiederholung gerade demzufolge nicht stattfindet.

Ein fundamentaler Unterschied der zeitlich geschlossenen Welt gegenüber der zeitlich unendlichen besteht in ihrem Verhältnis zum Begriff der Kausalität. In einer geschlossenen Mannigfaltigkeit sind sämtliche Weltpunkte durch integrale Zusammenhänge miteinander gekoppelt, während eine Beeinflussung im Sinne einer Sukzessivität von einem Zeitpunkt auf den darauf folgenden undenkbar ist. Darin ist kein logischer Widerspruch zu erblicken, sondern nur ein Verstoß gegen den üblichen Begriff der Kausalität. Wir dürfen aber nicht vergessen, daß unser sogenanntes Kausalitätsbedürfnis in Wirklichkeit mehr eine Gewohnheit als ein Bedürfnis ist, die an tausend Erfahrungen erhärtet, schließlich möglicherweise auch wieder an der Erfahrung korrigiert werden muß, wie wir das ganz ähnlich an den Prinzipien der euklidischen Geometrie bereits erlebt haben. Tatsächlich weisen die inneratomaren Vorgänge, besonders die Erscheinungen, die mit Lichtabsorption verknüpft sind, mit großer Wahrscheinlichkeit darauf hin (selbst bei der vorläufig nur summarischen Kenntnis, die wir von ihnen besitzen), daß unsere üblichen Kausalitätsbegriffe, auf Elementarvorgänge angewandt, unbrauchbar werden [1]).

Unter diesen Umständen erscheint es nicht überflüssig, einmal den Gedanken zu diskutieren, ob vielleicht die vielen Widersprüche, zu denen die klassische Elektrodynamik bei ihrer Anwendung auf die Lichtemission und -absorption führt, gar nicht auf ein Versagen der Maxwellschen Gleichungen als Hauptursache zu schieben sind, wie das üblicherweise immer angenommen wird, sondern darauf, daß wir zur Integration dieser

[1]) Vgl. hierzu die Anmerkung am Schlusse der Arbeit.

Gleichungen immer Randbedingungen vermuten, die in Wirklichkeit gar nicht zutreffen, weil die Welt im großen ganz andere Zusammenhangsverhältnisse aufweist, als wir anzunehmen gewohnt sind, insbesondere, weil sie eine allseitig geschlossene, randlose Mannigfaltigkeit bildet. Von diesem Standpunkt aus kann möglicherweise das Problem der Quanten eine ganz neue Beleuchtung erfahren.

2. Lösung der skalaren Potentialgleichung in der sphärischen Ringwelt. Über die metrischen Verhältnisse der Welt im großen stehen uns naturgemäß so wenig Erfahrungen zur Verfügung, daß wir auf heuristische Annahmen angewiesen sind. Die einfachste Möglichkeit ist die, für den räumlichen Teil der Weltmetrik eine sphärische, für den zeitlichen Teil eine euklidische Struktur vorauszusetzen — also die Metrik der sogenannten „Einsteinschen Zylinderwelt" als makroskopische Grundlage der Weltmetrik in Betracht zu ziehen. Denken wir uns einen solchen Zylinder von endlicher Höhe und verbiegen ihn so lange, bis obere und untere Basisfläche zur Berührung kommen, so entsteht eine überall geschlossene Ringfläche, die wir kurz als „sphärische Ringwelt" bezeichnen wollen.

Wir werden am Schluß der Arbeit sehen, daß die wesentlichen Eigenschaften unserer Resultate auch bei allgemeineren Annahmen erhalten bleiben. Selbst die zeitliche Periodizität ist keine unbedingt notwendige Bedingung, da wir die Weltperiode ins Unendliche wachsen lassen können, wodurch die Periodizität aufgehoben wird. Wenn wir die sphärische Ringwelt als repräsentierenden Typus für die Raum-Zeit-Struktur der Welt im großen gelten lassen wollen, so haben wir lediglich ein Beispiel gewählt, welches der mathematischen Behandlung als besonders typisch und übersichtlich nahegelegt wird. Die charakteristischen Merkmale unserer Resultate sind aber von allgemeinerer Art und letzten Endes bloß an zwei Bedingungen gebunden: einerseits, daß die Welt räumlich geschlossen ist — eine vom Standpunkt der Relativitätstheorie aus ganz natürliche Hypothese —, andererseits, daß die Metrik im großen zeitlich stationär ist —, eine Voraussetzung, die durch die geringen Sterngeschwindigkeiten nahegelegt wird.

Wir wollen untersuchen, wie die skalare Potentialgleichung:

$$\Box \varphi = -4\pi\varrho \tag{1}$$

in der zugrunde gelegten Mannigfaltigkeit zu lösen ist, also wie das Potential $\varphi$ sich aus der Ladung $\varrho$ aufbaut. Die Operation $\Box$ zerfällt

in der Einsteinschen Zylinderwelt in zwei Teile, indem wir schreiben können:

$$\square = \Delta - \frac{\partial^2}{\partial t^2}, \tag{2}$$

wo $\Delta$ den Laplaceschen Operator für eine dreidimensionale Kugel bedeutet. Wir können also die Gleichung (1) in unserem Fall auch so aufschreiben:

$$\Delta \varphi - \frac{\partial^2 \varphi}{\partial t^2} = -4\pi\varrho. \tag{3}$$

In der Ringwelt sind nun sowohl $\varphi$ wie auch $\varrho$ periodische Funktionen der Zeit, so daß wir eine Fouriersche Zerlegung vornehmen können. Wir setzen also:

$$\varphi = \sum_{n=0}^{\infty} (\varphi_n \cos n\omega t + \bar{\varphi}_n \sin n\omega t) \tag{4}$$

und:

$$\varrho = \sum_{n=0}^{\infty} (\varrho_n \cos n\omega t + \bar{\varrho}_n \sin n\omega t). \tag{4'}$$

Die Koeffizienten dieser Reihen hängen nach Gleichung (3) folgendermaßen miteinander zusammen:

$$\Delta \varphi_n + n^2\omega^2 \varphi_n = -4\pi\varrho_n, \tag{5}$$

$$\Delta \bar{\varphi}_n + n^2\omega^2 \bar{\varphi}_n = -4\pi\bar{\varrho}_n. \tag{5'}$$

An Stelle der Gleichung (3) haben wir also jetzt eine Gleichung von folgendem Typus zu lösen:

$$\Delta \varphi + \varkappa^2 \varphi = -4\pi\varrho, \tag{6}$$

wenn wir der Kürze halber den Faktor $\varkappa$ statt $n\omega$ einführen.

Um eine Beziehung zum retardierten Potential zu bekommen, setzen wir vorerst den Krümmungsradius des Raumes als unendlich groß voraus, denken also an eine rein euklidische Welt. In diesem Fall hat die Gleichung (6) keine eindeutige Lösung, selbst wenn wir Regularität im unendlich Fernen verlangen. Denn die allgemeine Lösung lautet, wenn die Funktion im Unendlichen verschwinden soll:

$$\varphi = \int \frac{\cos \varkappa r}{r} \varrho \, dv + \int \frac{\sin \varkappa r}{r} \sigma \, dv \tag{7}$$

($dv$ das Volumenelement), wobei $\sigma$ eine beliebige Funktion des Ortes sein kann. Im Euklidischen kann also die Eindeutigkeit der Lösung selbst durch Randbedingungen im Unendlichen nicht erzwungen werden.

Die Lösung der Gleichung (3) mit Hilfe des retardierten Potentials lautet:

$$\varphi = \int \frac{1}{r} \varrho\,(t - r)\, dv. \tag{8}$$

Setzen wir im Integranden die Fouriersche Entwicklung für $\varrho(t)$ ein und spalten in den einzelnen Koeffizienten räumlichen und zeitlichen Teil, so ergeben sich für die Fourierkoeffizienten der Funktion $\varphi(t)$ folgende Ausdrücke:

$$\varphi_n = \int \frac{\cos n\omega r}{r} \varrho_n\, dv - \int \frac{\sin n\omega r}{r} \varrho_n dv, \tag{9}$$

$$\varphi_n = \int \frac{\cos n\omega r}{r} \varrho_n\, dv + \int \frac{\sin n\omega r}{r} \varrho_n dv. \tag{9'}$$

Wir sehen, daß diese Lösung der Gleichung (6) mit dem allgemeinen Ausdruck (7) in Einklang zu bringen ist, wenn wir setzen:

$$\sigma_n = -\varrho_n \tag{10}$$

bzw.:

$$\sigma_n = \varrho_n. \tag{10'}$$

Doch kann bei der Willkürlichkeit der Funktion $\sigma$ kein näherer Grund für gerade diese Wahl angegeben werden.

Anders gestalten sich die Verhältnisse auf der Kugel, wo die Gleichung (6) wegen der Endlichkeit und Geschlossenheit des Gebietes eine eindeutige Lösung besitzt — abgesehen von gewissen singulären Werten von $\varkappa$, den „Eigenwerten". Um die Gleichung (6) zu integrieren, können wir genau so vorgehen, wie das bei dem entsprechenden Problem auf einer zweidimensionalen Kugelfläche üblich ist. Wir suchen vorerst eine kugelsymmetrische Lösung der homogenen Gleichung, um zur „Greenschen Funktion" des Problems zu gelangen [1]). Zu diesem Zwecke müssen wir die Legendreschen Kugelfunktionen von zwei auf drei Dimensionen übertragen.

Die aufeinanderfolgenden Kugelfunktionen sind in unserem Fall Lösungen der Gleichung:

$$\Delta \varphi_\nu + (\nu^2 - 1)\, \varphi_\nu = 0, \tag{11}$$

---

[1]) Vgl. z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, Berlin 1924, S. 263—266.

wobei $\nu$ die Reihe der ganzen Zahlen, von 1 angefangen, durchläuft. Das Linienelement des Kugelraumes hat in Polarkoordinaten folgende Beschaffenheit:

$$ds^2 = dr^2 + \sin^2 r\,(d\vartheta^2 + \sin^2\vartheta\, d\psi^2). \tag{12}$$

Wir haben dabei die Längeneinheit so gewählt, daß der Krümmungsradius der Kugel = 1 sei. Da die Legendreschen Kugelfunktionen nur vom Radiusvektor $r$ abhängen sollen, erkennen wir, daß sie auch durch folgende Differentialgleichung eingeführt werden können:

$$(1 - x^2)\frac{d^2\varphi}{dx^2} - 3x\frac{d\varphi}{dx} + (\nu^2 - 1)\varphi = 0, \tag{13}$$

wenn wir:

$$x = \cos r \tag{14}$$

setzen. Diese Funktionen sind hier von besonders einfacher Struktur und leicht in geschlossener Form hinzuschreiben. Wir brauchen nur den Ausdruck:

$$\frac{1}{1 - 2xt + t^2} \tag{15}$$

nach Potenzen von $t$ zu entwickeln, um die gesuchten Kugelfunktionen der Reihe nach zu erhalten. In zwei Dimensionen muß die Quadratwurzel dieses Ausdrucks entwickelt werden, entsprechend dem Umstand, daß in drei Dimensionen $\frac{1}{R}$, in vier Dimensionen aber $\frac{1}{R^2}$ eine Lösung der Potentialgleichung $\Delta\varphi = 0$ darstellt.

Wir benötigen also im Sinne der Taylorschen Entwicklung die aufeinanderfolgenden Differentialquotienten des Ausdrucks (15) nach $t$ an der Stelle $t = 0$. Wir setzen nun an Stelle von $t$ die komplexe Variable $z$ und erhalten dann den gesuchten Differentialquotienten im Sinne der Cauchyschen Integralformel durch je eine komplexe Integration um den Nullpunkt $z = 0$ herum[1]).

---

[1]) Vgl. für die entsprechende Methode bei den Kugelfunktionen Courant-Hilbert, a. a. O. S. 416. Die Lösung der Gleichung (13) kann übrigens durch Abspaltung des Faktors $\frac{1}{\sin r}$ leicht auch unmittelbar gefunden werden. Setzen wir $\varphi = \frac{f}{\sin r}$, so ergibt die Differentialgleichung (13) für die Funktion $f(r)$:

$$\frac{d^2 f}{dr^2} + \nu^2 f = 0,$$

also:

$$f = A\cos\nu r + B\sin\nu r.$$

Wir haben im Text eine Darstellung gewählt, welche die Analogie zu den bekannten Kugelfunktionen besser hervortreten läßt.

Abgesehen von einem konstanten Faktor, auf den es hier nicht ankommt, haben wir, um den Differentialquotienten $\nu$ — 1-ter Ordnung zu erhalten, folgende Integration auszuführen:

$$\frac{1}{2\pi i}\int \frac{1}{1-2xz+z^2}\frac{dz}{z^\nu}, \tag{16}$$

und zwar bezogen auf eine den Punkt $z=0$ umschließende Kurve. Nun hat der Integrand außer dem Nullpunkt noch zwei singuläre Stellen, nämlich bei:

$$z = x \pm i\sqrt{1-x^2}. \tag{17}$$

Da, wie leicht ersichtlich, das über den unendlich fernen Kreis erstreckte Integral verschwindet, kann die Integration um den Nullpunkt ersetzt werden durch eine Integration um die beiden anderen singulären Punkte herum, was leicht auszuführen ist. Wir finden als Resultat:

$$\frac{1}{i\sqrt{1-x^2}}\left[\frac{1}{(x-i\sqrt{1-x^2})^\nu}-\frac{1}{(x+i\sqrt{1-x^2})^\nu}\right]. \tag{18}$$

Setzen wir wieder $\cos r$ für $x$ ein, so sind also die Eigenfunktionen unseres Problems, abgesehen von einem Normierungsfaktor, durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$\frac{\sin \nu r}{\sin r}. \tag{19}$$

Ist $\nu$ eine ganze Zahl, so bleibt diese Funktion nicht nur an der Stelle $r=0$, sondern auch an der Stelle $r=\pi$ regulär. Ist aber $\nu$ keine ganze Zahl, so haben wir trotzdem eine Lösung der Differentialgleichung (13) erhalten, welche aber bei $r=\pi$ unendlich wird. Ersetzen wir $r$ durch $\pi - r$, so haben wir in dem Ausdruck:

$$\frac{1}{4\pi \sin \nu\pi}\,\frac{\sin \nu(\pi-r)}{\sin r} \tag{20}$$

die gesuchte Greensche Funktion unseres Problems gefunden. Sie bleibt nämlich im ganzen Kugelraum regulär, mit Ausnahme des einen singulären Punktes $r=0$, wo sie so unendlich wird wie $\frac{1}{4\pi r}$. Es darf natürlich $\nu$ jetzt keine ganze Zahl bedeuten, sonst würde ja der erste Faktor unendlich groß werden. Die ganzzahligen $\nu$-Werte sind ja die Eigenwerte der Differentialgleichung, und ist dann eine Greensche Funktion gar nicht vorhanden.

Da in unserer Gleichung (6) $\varkappa^2$ an Stelle von $\nu^2 - 1$ steht, haben wir zu setzen:

$$\varkappa^2 = \nu^2 - 1 \tag{21}$$

oder:

$$\nu = \sqrt{\varkappa^2 + 1} = \varkappa \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}}. \tag{21'}$$

Die Lösung der Differentialgleichung (6) wird also schließlich durch folgendes Integral gegeben:

$$\varphi = \int \frac{\sin\left(\varkappa \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}}\right)(\pi - r)}{\sin\left(\varkappa \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}}\,\pi\right)\sin r} \varrho\, dv. \tag{22}$$

3. Diskussion der Lösung. Vergleich mit der euklidischen Formel. Wir sind jetzt an Hand unserer Gleichung (22) in der Lage, zu untersuchen, in welcher Form die räumliche Krümmung der Welt sich auf die Strahlungsvorgänge bemerkbar macht. Zu diesem Zweck wollen wir die euklidische Lösung mit der sphärischen Lösung in Parallele setzen, also die Gleichungen (7) und (22) miteinander vergleichen und die Unterschiede einzeln diskutieren.

Wir beobachten vorerst, daß der Faktor $\varkappa$ der euklidischen Formel in der sphärischen Formel durch $\varkappa \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}}$ ersetzt werden muß. Es bedeutet nun $\varkappa$, wie wir aus der Fourierschen Zerlegung erkennen können ($\varkappa = n\omega$), das $2\pi$fache der Wellenfrequenz, wobei Länge und Zeit in natürlichen Einheiten gemessen werden müssen. Gehen wir auf die sonst üblichen willkürlichen Einheiten, also etwa auf Zentimeter und Sekunden über und rechnen die Frequenz $\nu$ pro Sekunde, so ist:

$$\varkappa = 2\pi\nu \frac{R}{c} \tag{23}$$

($R$ = Weltkrümmungsradius, $c$ = Lichtgeschwindigkeit). Andererseits folgt aus der Form des Integranden unmittelbar, daß die Wellenlänge $\lambda$ folgendermaßen mit $\varkappa$ zusammenhängt:

$$\varkappa \sqrt{1 + \frac{1}{\varkappa^2}} = 2\pi \frac{R}{\lambda}. \tag{24}$$

Bilden wir das Produkt $\lambda\nu$, so erhalten wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Welle und diese ergibt sich demnach zu

$$v = \frac{c}{\sqrt{1+\frac{1}{\varkappa^2}}} = c\sqrt{1-\frac{\lambda^2}{4\pi^2 R^2}}. \tag{25}$$

Wir kommen also zu dem physikalisch interessanten Ergebnis, daß sich die verschiedenen Wellenlängen mit verschiedener Geschwindigkeit fortpflanzen, und zwar immer mit Unterlichtgeschwindigkeit. Doch ist die Abweichung von der Lichtgeschwindigkeit für alle praktisch in Frage kommenden Wellenlängen unmeßbar klein, da die relative Abweichung durch den Bruch $\frac{1}{8\pi^2}\frac{\lambda^2}{R^2}$ gegeben wird und der Quotient $\frac{\lambda}{R}$ in allen praktischen Fällen eine sehr kleine Zahl ist, deren Quadrat zu unmeßbar kleinen Verschiebungen führt. Den Faktor $\sqrt{1+\frac{1}{\varkappa^2}}$ dürfen wir also praktisch $= 1$ setzen.

Einen weiteren Unterschied zwischen der sphärischen und der euklidischen Formel bemerken wir im Nenner des Integranden, wo im sphärischen Fall $\sin r$ an Stelle von $r$ getreten ist. Auch hier müssen wir bedenken, daß für die Wirkung eines Punktes auf den anderen immer nur Entfernungen eine Rolle spielen, die gegenüber dem Weltkrümmungsradius als unendlich klein zu betrachten sind. Es macht darum praktisch keinen Unterschied, an Stelle des Sinus den Winkel selber zu setzen.

Nun verschwindet aber der Sinus nicht nur an der Stelle $r = 0$, sondern auch an der Stelle $r = \pi$; in der sphärischen Welt übt jeder Punkt nicht nur auf seine unmittelbare Umgebung eine Wirkung aus, sondern auch auf die Umgebung seines Gegenpols. Pol und Gegenpol sind geometrisch ungeheuer weit entfernt, physikalisch aber so eng miteinander gekoppelt, daß wir sie wie benachbart betrachten müssen. Bei der Strahlung eines Punktes kann nicht a priori entschieden werden, ob der leuchtende Punkt sich wirklich in dem Punkt befindet, wohin wir ihn verlegen, oder in dessen Gegenpol. Nur bei extrem langwelligen Strahlungen und im statischen Fall kann die Wirkung des Gegenpols vernachlässigt werden. Wir müssen also in der sphärischen Welt jeden Punkt doppelt zählen. Pol und Gegenpol müssen immer gemeinsam betrachtet und physikalisch gewissermaßen in eins zusammengefaßt werden. Wollen wir die Wirkung berechnen, die ein Punkt von seiner Umgebung

erfährt, so müssen wir außer seiner eigenen Umgebung auch noch die Umgebung seines Gegenpols in Betracht ziehen.

Es besteht sogar die Möglichkeit, daß Pol und Gegenpol direkt identisch miteinander sind, was geometrisch so viel bedeutet, daß wir an Stelle der sphärischen Geometrie die elliptische setzen. In physikalischer Beziehung haben wir es bei dieser Möglichkeit mit einem Spezialfall der sphärischen Welt zu tun, wenn nämlich in Pol und Gegenpol überall dasselbe Geschehen postuliert wird. Aus der sphärischen Welt kann der Übergang zur elliptischen leicht jederzeit vollzogen werden, und wir wollen darum bei dem allgemeinen sphärischen Fall stehen bleiben.

Gegen die obige Darstellung der Gegenpolwirkung läßt sich aber der Einwand erheben, daß ein scharf ausgeprägter Gegenpol sich nur im Spezialfall der Kugel herausbilden wird [1]). Bereits bei kleinen Deformationen wird die strenge „Linsenwirkung" des Raumes herabgesetzt werden, indem die Strahlung nicht mehr in einem einzigen Punkt konzentriert, sondern in einem endlichen Gebiet diffus zerstreut wird. Dieses Gebiet kann in kosmischen Maßstäben gemessen recht klein, für physikalische Dimensionen aber wahrscheinlich sehr ausgedehnt sein, so daß die Gegenpolwirkung möglicherweise für große kosmische Gebilde (Nebelflecke), eventuell auch für das Strahlungsgleichgewicht der Sterne eine Rolle spielen kann, für die Untersuchung der Elementarvorgänge aber sicher ohne Belang ist und für das Folgende nicht mehr berücksichtigt zu werden braucht.

So bleibt also als einziger bedeutsamer Unterschied zwischen der euklidischen und der sphärischen Formel der Umstand bestehen, daß die in der euklidischen Formel unbestimmt bleibende Raumfunktion $\sigma$ in der sphärischen Welt eine eindeutige Bestimmtheit erlangt, ohne daß irgendwelche Randbedingungen auftreten würden. Die Gleichung (22) setzt uns in die Lage, die Fourierschen Koeffizienten des Potentials $\varphi$ aus dem Fourierkoeffizienten der Ladung $\varrho$ zu berechnen. Damit haben wir für unsere sphärische Ringwelt eine eindeutige Lösung der skalaren Potentialgleichung bei gegebener Ladungsverteilung erhalten.

Wir müssen hinzufügen, daß $n\omega$ bei keinem noch so großen $n$ eine ganze Zahl sein darf, da wir sonst auf einen Eigenwert der Differentialgleichung stoßen. Wir entgehen dieser Möglichkeit, indem wir $\omega$ als

[1]) Auf diesen Umstand haben mich Herr Prof. Madelung sowie Herr Prof. Sommerfeld freundlichst aufmerksam gemacht.

irrational oder transzendent voraussetzen. Jedoch führt der Wert $n = 0$ auf alle Fälle auf einen Eigenwert. Tatsächlich hat die Gleichung

$$\Delta \varphi_0 = 0 \tag{26}$$

eine von 0 verschiedene reguläre Lösung, nämlich die Lösung $\varphi_0 = \text{const}$. Es wird darum das Potential $\varphi$ nur bis auf die additive Hinzufügung einer beliebigen Konstanten festgelegt. Das ist aber gerade diejenige Unbestimmtheit, die physikalisch zulässig ist, da für das physikalische Feld nur die Ableitungen des Potentials eine Rolle spielen.

Aus der Tatsache, daß $n = 0$ zu den Eigenwerten gehört, folgt, daß die Ladungsverteilung in der Gleichung:

$$\Delta \varphi_0 = -4\pi \varrho_0 \tag{27}$$

nicht beliebig vorgeschrieben sein kann, sondern einer bestimmten integralen Bedingung genügen muß, die folgendermaßen lautet:

$$\int \varrho_0 \, dv = 0. \tag{28}$$

Die Gesamtladung der Welt muß also verschwinden: es müssen in ihrer Gesamtheit ebensoviel positive wie negative Ladungen vorhanden sein. Diese Forderung, die auch der Wirklichkeit entspricht, ist eine Eigentümlichkeit der räumlich geschlossenen Welt, die im Euklidischen kein Gegenstück hat, da die Gleichung (27) dort bei beliebiger Ladungsverteilung eine Lösung besitzt [1]). Es ist übrigens $\varrho_0$ nur dann unmittelbar als Ladungsdichte anzusprechen, wenn es sich um ein rein statisches elektrisches Feld handelt. Bei zeitlicher Veränderlichkeit des Feldes bedeutet $\varrho_0$ den konstanten Koeffizienten in der Fourierentwicklung der Ladungsdichte.

Ist die Bedingung (28) erfüllt, so lautet die Lösung der Gleichung (27) folgendermaßen:

$$\varphi_0 = \int (\operatorname{cotg} r)\left(1 - \frac{r}{\pi}\right) \varrho_0 \, dv. \tag{29}$$

In diesem Fall wird der Einfluß des Gegenpols verschwindend klein.

---

[1]) Allerdings besteht auch dort die bekannte Bedingung, daß die Ladung nach dem Unendlichen zu stärker als $\frac{1}{R}$ abfallen muß, damit das Potential endlich bleibt.

4. Die Kopplung zwischen Äther und Materie. Der Verstärkungsfaktor. Wir bauen aus den Teillösungen $\varphi_n$ die vollständige Lösung $\varphi$ auf. Im Sinne der Gleichung (4) haben wir:

$$\varphi = \sum \int \frac{\sin n\omega(\pi - r)\cos n\omega t}{\sin n\omega\pi \sin r} \varrho_n \, dv + \sum \int \frac{\sin n\omega(\pi - r)\sin n\omega t}{\sin n\omega\pi \sin r} \bar{\varrho}_n \, dv. \tag{30}$$

Wir wenden jetzt die bekannte elementare Umformung an, welche die Produkte von trigonometrischen Funktionen aus den trigonometrischen Funktionen der Summe bzw. Differenz der Winkel darstellt:

$$\sin n\omega(\pi - r)\cos n\omega t = \tfrac{1}{2}[\sin n\omega(t - r + \pi) - \sin n\omega(t + r - \pi)], \tag{31}$$

$$\sin n\omega(\pi - r)\sin n\omega t = \tfrac{1}{2}[-\cos n\omega(t - r + \pi) + \cos n\omega(t + r - \pi)]. \tag{31'}$$

Wenn wir jetzt alle entsprechenden Glieder in je eine Gruppe zusammenfassen, erkennen wir, daß sich unsere Lösung aus einer divergierenden und einer konvergierenden Kugelwelle zusammensetzen läßt. Sie kann nämlich in folgender Form geschrieben werden:

$$\varphi = \int \frac{f(t - r)}{\sin r} \, dv + \int \frac{g(t + r)}{\sin r} \, dv, \tag{32}$$

wobei die Funktionen $f(t)$ und $g(t)$, die wir als „Erregungsfunktion" der einen bzw. der anderen Welle bezeichnen wollen, folgendermaßen aufgebaut sind:

$$f(t) = \frac{1}{2} \sum \left[ \frac{\varrho_n}{\sin n\omega\pi} \sin n\omega(t + \pi) - \frac{\bar{\varrho}_n}{\sin n\omega\pi} \cos n\omega(t + \pi) \right], \tag{33}$$

$$g(t) = \frac{1}{2} \sum \left[ -\frac{\varrho_n}{\sin n\omega\pi} \sin n\omega(t - \pi) + \frac{\bar{\varrho}_n}{\sin n\omega\pi} \cos n\omega(t - \pi) \right]. \tag{33'}$$

Die beiden Funktionen $f(t)$ und $g(t)$ sind nicht unabhängig voneinander, sondern, abgesehen vom Vorzeichen, ein und dieselbe Funktion, nur mit einer Phasenverschiebung von $2\pi$. Es gilt, wie unmittelbar zu erkennen:

$$g(t) = -f(t - 2\pi). \tag{34}$$

Die Erregungsfunktion der konvergierenden Welle ist also dieselbe Funktion wie diejenige der divergierenden Welle, nur mit negativem Vorzeichen und einer Verschiebung der Zeitkoordinate um $2\pi$. Es bedeutet aber $2\pi$ die Zeit, die von einer Lichtwelle gebraucht wird, um von einem Punkt emittiert nach Durchlaufen der ganzen Welt in den Ausgangspunkt wieder zurückzukehren, da wir den Krümmungsradius der Welt und die Lichtgeschwindigkeit $= 1$ gewählt haben. Nehmen wir

nun als Erregungsfunktion der Emissionswelle: $f(t)$ einen rasch abklingenden Impuls an, so bekommen wir folgendes Bild über den Vorgang der Emission. Es tritt eine divergierende Welle in den Raum und breitet sich mit Lichtgeschwindigkeit aus, erreicht den Äquator, zieht sich dann wieder zusammen, erreicht den Gegenpol als konvergierende Welle, überschlägt sich da, indem zugleich ein Vorzeichenwechsel eintritt, erreicht wieder den Äquator und kehrt schließlich als konvergierende Welle in den Ausgangspunkt zurück, wo sie dann erlöscht.

Ein außerordentlich wichtiger Unterschied im Emissionsakt gegenüber der klassischen Vorstellung ist aber darin zu erblicken, daß die Erregungsfunktion $f(t)$ der Welle von der materiellen Erregung $\varrho(t)$ gänzlich verschieden ist. $\varrho(t)$ wird durch die Gleichung (4′), $f(t)$ durch die Gleichung (33) bestimmt. Die Fourierkoeffizienten von $f(t)$ sind offenbar infolge der Division durch $\sin n\omega\pi$ gänzlich von den Koeffizienten von $\varrho(t)$ verschieden, es braucht zwischen materieller Erregung und Wellenerregung gar keine Korrespondenz da zu sein. Das ist aber gerade das, was die Quantentheorie gegenüber der klassischen Theorie behauptet und was wir hier auf rein deduktivem Wege gefunden haben.

Wir wollen kurz auch noch auf den elliptischen Fall eingehen. Zu diesem Zweck brauchen wir nur auch noch im Gegenpol dieselbe materielle Erregung wie im Emissionszentrum erzeugt denken. Auch hier können wir die Lösung in der Form (32) ansetzen, nur daß die Erregungsfunktionen der beiden Wellen jetzt folgendes Aussehen haben:

$$F(t) = f(t) - f(t-\pi), \tag{35}$$

$$G(t) = g(t) - g(t+\pi). \tag{35'}$$

Nach Gleichung (34) können wir aber für die zweite Gleichung schreiben:

$$G(t) = f(t-\pi) - f(t-2\pi), \tag{36}$$

also ist jetzt:

$$G(t) = F(t-\pi). \tag{37}$$

Die Strahlung eilt als divergierende Welle bis zum Äquator und kehrt dann konvergierend in den Ausgangspunkt zurück; ein Vorzeichenwechsel findet nicht statt. Auch hier sind materielle Erregung und Wellenerregung zwei ganz verschiedene Funktionen.

Es ist von Interesse, zu beobachten, wie der ganze „Kopplungsmechanismus“ zwischen Äther und Materie infolge der „makrokosmischen Bindung“ der Welt ein gänzlich anderer geworden ist, als nach den

klassischen Anschauungen. Daß der Äther jede materielle Anregung in lauter Sinusschwingungen zerlegt, liegt nicht in seiner mikrokosmischen, sondern in seiner makrokosmischen Struktur begründet. Er ist dabei nicht beliebiger Schwingungen fähig, sondern auf eine bestimmte, ungeheuer langsame Grundfrequenz und deren Oberschwingungen abgestimmt. Der wesentliche Unterschied gegenüber der klassischen Kopplung besteht aber darin, daß der Äther auf die einzelnen Oberschwingungen einer materiellen Anregung nicht gleichmäßig und unvermittelt „resoniert", wie nach der klassischen Anschauung, sondern mit einer Phasenverschiebung und einer Verstärkung, die für die verschiedenen Frequenzen sehr verschieden ausfällt. Enthält eine materielle Anregung die Oberschwingung:

$$\varrho_n \sin(n\omega t + \varphi), \tag{38}$$

so reagiert der Äther mit der Schwingung:

$$\frac{1}{2\sin n\omega\pi}\,\varrho_n \cos[n\omega(t+\pi)+\varphi], \tag{39}$$

also mit einer im Verhältnis $\frac{1}{2\sin n\omega\pi}$ veränderten Amplitude und mit einer Phasenverschiebung von $(n\omega - \frac{1}{2})\pi$. Im elliptischen Fall reagiert er mit der Schwingung:

$$-\frac{1}{2}\,\frac{\varrho_n}{\cos n\omega\frac{\pi}{2}}\sin\left[n\omega\left(t+\frac{\pi}{2}\right)+\varphi\right]. \tag{40}$$

Die Amplitude ist also hier im Verhältnis $\frac{1}{2\cos n\omega\frac{\pi}{2}}$ verändert und die Phasenverschiebung beträgt $(n\omega - 2)\frac{\pi}{2}$.

Zusammenfassend können wir in beiden Fällen sagen, daß das Verhalten des Äthers gegenüber einer gegebenen materiellen Schwingung durch einen Winkel $\Gamma$ charakterisierbar ist. Der Äther resoniert mit einer Schwingung, die in Phase um den Betrag $\Gamma - \frac{\pi}{2}$ (bzw. $\Gamma + \frac{\pi}{2}$ im elliptischen Fall) verschoben ist. Außerdem vergrößert er die Amplitude der Schwingung im Verhältnis $\frac{1}{\sin\Gamma}$. (Den unwesentlichen konstanten Faktor $\frac{1}{2}$ können wir durch eine Änderung der Maßeinheit von $\varrho$ wegschaffen.) Diesen Faktor wollen wir als „Verstärkungsfaktor" bezeichnen.

Er ist für die Diskussion der Strahlungsvorgänge von größter Bedeutung. Der Verstärkungsfaktor wird offenbar unendlich groß, wenn der Winkel $\Gamma$ ein ganzes Vielfaches von $\pi$ ist: $\Gamma = \pi N$; wir können sagen, daß dies die „Eigenschwingungen" des Äthers sind, da er dann mit unendlich großer Amplitude resoniert. Die Frequenzen, bei denen dieser Fall eintritt, sind durch die Gleichung

$$\frac{2\pi R}{c}\nu = N \tag{41}$$

gegeben. Die Eigenfrequenzen des Äthers liegen somit äquidistant. Die Grundfrequenz hat die Größe $\frac{c}{2\pi R}$ $\left(\text{im elliptischen Fall } \frac{c}{\pi R}\right)$ — ein praktisch enorm kleiner Wert. Das heißt, die Eigenfrequenzen des Äthers liegen praktisch außerordentlich dicht.

Den Verstärkungsfaktor können wir folgendermaßen sehr einfach konstruieren. Wir tragen auf einer Geraden die Frequenzen auf und zeichnen darüber eine Sinuskurve, deren Nullpunkte durch die Eigenfrequenzen des Äthers gehen. Wir suchen jetzt die Ordinate auf dieser Sinuskurve zur gegebenen Frequenz als Abszisse, ihr reziproker Wert ist der Verstärkungsfaktor. Da unendlich große Amplituden nicht auftreten können, darf offenbar in der materiellen Anregung keine Schwingung vorhanden sein, die mit einer Eigenfrequenz des Äthers zusammenfällt. In einer zeitlich periodischen Welt bilden nun die möglichen Frequenzen ebenfalls ein äquidistantes Linienspektrum. Ist die Grundfrequenz dieses Spektrums mit der Grundfrequenz der Äthereigenschwingungen inkommensurabel, so kann ein Aufeinanderfallen der Linien nirgends stattfinden. Wohl aber kann eine Frequenz zu einer verbotenen beliebig naherücken und der Verstärkungsfaktor beliebig groß werden. In bezug auf die physikalischen Konsequenzen, die sich aus dieser eigentümlichen metrischen Kopplung zwischen Materie und Äther für die Auffassung der Strahlungsvorgänge ergeben, wollen wir im letzten Kapitel unter allgemeineren Bedingungen Betrachtungen anstellen.

Freilich genügt die Behandlung der skalaren Potentialgleichung noch nicht, um über die Strahlungsverhältnisse weitergehende Aufschlüsse zu bekommen. Das elektromagnetische Feld wird ja nach der Maxwellschen Theorie nicht durch ein skalares, sondern durch ein vektorielles Potential dominiert. Wir haben die vektorielle Gleichung:

$$\Box \Phi_i = -4\pi \varrho_i \tag{42}$$

zu lösen, wobei die Stromdichte $\varrho_i$ durch Ladung und Geschwindigkeit der Elektronen bestimmt wird. Nun liegen in der Einsteinschen Zylinderwelt die Krümmungsverhältnisse so, daß die räumlichen Koordinaten von der Zeit isoliert werden können, indem sich die Gleichung (42) in folgender Form schreiben läßt:

$$\Delta \Phi_i - \frac{\partial^2 \Phi_i}{\partial t^2} = -4\pi \varrho_i, \tag{43}$$

wobei jetzt die übliche Operation $\Delta$ auf einen Vektor des dreidimensionalen Kugelraumes anzuwenden ist, als welchen Vektor wir die räumlichen Komponenten $i = 1, 2, 3$ von $\Phi_i$ ansprechen. Bei der vierten Gleichung:

$$\Delta \Phi_4 - \frac{\partial^2 \Phi_4}{\partial t^2} = -4\pi \varrho_4, \tag{44}$$

haben wir es mit der skalaren Potentialgleichung zu tun, da $\Phi_4$ und $\varrho_4$ hier als skalare Funktionen zu betrachten sind. Diese Gleichung muß also ganz nach den oben auseinandergesetzten Prinzipien behandelt werden. Was die vektorielle Gleichung (43) anbelangt, so entwickeln wir auch hier wieder sowohl $\Phi_i(t)$ wie $\varrho_i(t)$ in je eine Fourierreihe und gelangen dann zu folgender Gleichung:

$$\Delta \Phi_i + \varkappa^2 \Phi_i = -4\pi \varrho_i. \tag{45}$$

Wie man bei einer solchen Gleichung zu verfahren hat, um zu ihrer Lösung zu gelangen, habe ich bei einer anderen Gelegenheit gezeigt[1]). Die Lösung ergibt sich auch hier durch eine Integration über $\varrho_i$, wenn der „Greensche Vektor" für den vektoriellen Differentialausdruck:

$$\Delta \Phi_i + \varkappa^2 \Phi_i$$

bekannt ist. Die Lösung dieses mathematischen Problems gehört nicht an diese Stelle. Wir kommen auch hier zu interessanten und charakteristischen Abweichungen von der klassischen Lösung, und zwar nicht nur was die Amplitude (Verstärkungsfaktor), sondern auch was die räumliche Orientierung des Vektorpotentials anbelangt.

5. Selektion im Phasenraum infolge der Periodizitätsbedingung. Vergleich eines elementaren Beispiels mit den Quantenprinzipien. Ein Ansatz für die Weltperiode[2]). Auch noch in einer ganz anderen Beziehung bekommen wir neue Ausblicke auf das Quantenproblem, nämlich, was die Quantelung des Phasen-

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925.

[2]) Die Ausführungen dieses Kapitels fallen aus dem exakten Rahmen der übrigen Arbeit heraus. Wir glaubten, daß ihnen trotzdem ein gewisses Interesse zukommt, möchten aber ausdrücklich auf ihren provisorischen Charakter hinweisen.

raumes anbelangt. In der klassischen Physik dürfen wir bei einem System von $N$ Molekülen die $3N$ Lagekoordinaten und die $3N$ Impulskoordinaten frei vorschreiben, weil bei der Anwendung des Hamiltonschen Prinzips die Grenzlagen des Systems frei vorgeschrieben werden können. Anders ist es in einer geschlossenen Mannigfaltigkeit, wo es überhaupt keine Anfangs- und Endlage gibt, und wo bei der Variation die Randbedingung: „bei festen Grenzen" überhaupt wegfällt. Auch hier bekommen wir dieselben Differentialgleichungen wie in einer offenen Welt. Beim Vorschreiben einer Anfangslage des Systems haben wir aber auch noch die Bedingung zu erfüllen, daß die Endlage, die nach Ablauf einer bestimmten Zeit $T$, „der Weltperiode", eintritt, mit der Anfangslage zusammenfallen muß. Offenbar kommt durch diese Bedingung eine Selektion in den Phasenraum hinein. Wir dürfen wohl die Lagekoordinaten des Systems frei vorschreiben, haben aber in den Impulskoordinaten keine kontinuierliche Freiheit mehr. Um zu prüfen, von welcher Art diese Selektion ist und ob eine Vereinbarkeit mit den Quantenprinzipien besteht, wollen wir ein aufs äußerste schematisiertes Beispiel behandeln.

Wir denken uns in unserer sphärischen Ringwelt ein einziges freies Elektron vorhanden, auf das keinerlei Kräfte, außer seiner eigenen Trägheit wirken soll. Dieses Elektron muß dann entweder in Ruhe bleiben, oder sich mit geradliniger, gleichförmiger Geschwindigkeit bewegen. Seine Geschwindigkeit kann aber nicht von beliebiger Größe sein, da es nach Ablauf einer Weltperiode zu seinem Ausgangspunkt zurückgekehrt sein muß. Das kann es tun, wenn es während der Weltperiode die Welt einmal durchlaufen hat. Ebensogut kann es aber in derselben Zeit zweimal, dreimal, $n$-mal herumgekommen sein. Die Geschwindigkeit unseres Elektrons kann also nur ein ganzzahliges Vielfaches einer bestimmten Grundgeschwindigeit $v_0$ betragen:

$$v = n v_0. \tag{46}$$

Die Grundgeschwindigkeit berechnet sich dabei offenbar aus der Gleichung:

$$v_0 = \frac{2\pi R}{T}. \tag{47}$$

(In der elliptischen Welt müßte $\pi$ an Stelle von $2\pi$ stehen.)

Wir wollen andererseits dasselbe Beispiel vom Standpunkt der Quantentheorie behandeln. Das ist leicht durchzuführen, da es sich um eine periodische Bewegung handelt. Wir können unser Elektron wie

einen Planckschen Oszillator, genauer gesagt wie einen „Rotator“ [1]) quanteln. Das Phasenintegral ist offenbar:

$$\int p\,dq = 2\pi R m v, \tag{48}$$

da die Lagekoordinate $r$ zwischen 0 und $2\pi R$ variiert (in der elliptischen Welt zwischen 0 und $\pi R$); $m$ ist die Masse des Elektrons. Nach den Quantenprinzipien muß das Phasenintegral ein ganzzahliges Vielfaches des elementaren Wirkungsquantums $h$ sein, wir haben also:

$$2\pi R m v = n h \tag{49}$$

oder

$$v = n \frac{h}{2\pi R m}. \tag{49'}$$

Wir kommen also zu dem bemerkenswerten Resultat, daß auch die Quantentheorie dieselbe Quantelung unseres Beispiels ergibt, wie die Voraussetzung der zeitlichen Periodizität: die quantenmäßig zulässigen Geschwindigkeiten verhalten sich wie die ganzen Zahlen. Die Grundgeschwindigkeit, die dem Wert $n = 1$ entspricht, ist dabei:

$$v_0 = \frac{h}{2\pi R m}. \tag{50}$$

Vergleichen wir diesen Wert mit dem von unserer Theorie verlangten, so bekommen wir für die Weltperiode folgenden Ansatz:

$$T = \frac{4\pi^2 m}{h} R^2. \tag{51}$$

Im CGS-System hat der erste Faktor den Wert 5,42, es ergibt sich also der Größenordnung nach die Weltperiode in Sekunden, wenn wir den in Zentimetern ausgedrückten Weltkrümmungsradius ins Quadrat erheben. Nehmen wir diesen Radius der Größenordnung nach als 1 Million Lichtjahre an, also etwa $10^{24}$ cm, so gibt das für die Weltperiode etwa $10^{48}$ sec oder $10^{41}$ Jahre. Diese enorme Zahl weist darauf hin, daß die zeitliche Periode unverhältnismäßig die räumliche überwiegt, daß also in geometrischer Interpretation unser Ring fast wie eine unendlich dünne Röhre vorzustellen ist. Um das Verhältnis der beiden Perioden zu bilden, müssen wir die Zeit vorerst in Längen umrechnen, also mit der Lichtgeschwindigkeit multplizieren; der Quotient $\frac{cT}{2\pi R}$ ist dann eine bloße Zahl. In unserem Beispiel hat sie die Größenordnung $10^{24}$.

---

[1]) Siehe Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 243. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1922.

Wir wollen aber der Gleichung (51) keinen tieferen, über die Rolle eines ersten heuristischen Ansatzes hinausgehenden Wahrheitswert zusprechen. Dazu ist die angestellte Überlegung zu sehr schematisiert und aus dem Komplex des physikalischen Geschehens herausgelöst. Um auf dem hier eingeschlagenen Wege wirklich zu einer Deutung des Wirkungsquantums zu gelangen, müssen wir versuchen, die dargelegten Prinzipien mit dem Phasenraum der Moleküle in Verbindung zu bringen. Wir wollen hierzu nur eine aprioristische allgemeine Bemerkung machen. Würden wir fordern, daß nach Ablauf einer Weltperiode jedes materielle Teilchen auf seine frühere Stelle zurückgekehrt sein muß, so würde das eine sehr scharfe Selektion im Phasenraum bedingen. Es würde dann jede noch so eng begrenzte Konfiguration in ihre frühere Lage zurückkehren und die thermodynamische Irreversibilität würde, auf noch so kleine Teilsysteme angewandt, für hinreichend lange Zeit hinfällig werden — eine Konsequenz, die recht wenig wahrscheinlich ist. Offenbar wird aber die Gesamtkonstellation der Welt auch dann wieder hergestellt, wenn die einzelnen unter sich gleichen Elementarbausteine der Materie irgendwie ihren Platz vertauscht haben. Verfolgen wir also die Weltlinie eines Elektrons, so ist diese nach Ablauf einer Weltperiode an einem ganz anderen Ort angelangt, es muß nur eine Stelle sein, wo früher ein anderes Elektron gestanden hat. Die thermodynamische Irreversibilität der Teilsysteme bleibt dann auch noch für beliebig lange Zeiten bestehen[1]). So kommen wir zu der Anschauung, daß die einzelnen Elektronen keine isolierte Existenz führen, sondern nur zeitlich verschiedene Phasen eines einzigen Urschlauches bilden[2]).

6. Loslösung der Resultate von den speziellen Voraussetzungen und ihre physikalische Diskussion. Wir haben im vorhergehenden die Lösung der Wellengleichung in einer Einsteinschen Metrik untersucht und dabei eine ganz bestimmte räumlich-zeitliche Struktur, nämlich die Metrik der Einsteinschen Zylinderwelt, ergänzt mit zeitlicher Periodizität, als Grundlage unserer Betrachtungen gewählt. Es sind jedoch die charakteristischen Merkmale unserer Lösung an viel allgemeinere Bedingungen geknüpft. Wenn man sich allgemein die

---

[1]) Allerdings kehrt selbst dann jedes Elektron nach der Zeit $NT$ in seine Anfangslage zurück, wenn $N$ die Gesamtzahl aller in der Welt existierenden Elektronen bedeutet. Diese Zeit ist aber selbst gegenüber der Weltperiode praktisch unendlich groß.

[2]) Diesen Gedanken habe ich bereits bei einer früheren Gelegenheit angeregt, siehe ZS. f. Phys. **21**, 77, 1924, Anm. 1.

Aufgabe stellt, die Bindung zwischen Materie und Äther in einer Welt zu untersuchen, die zeitlich stationär und räumlich geschlossen ist, so wird man in großen Zügen zu ganz ähnlichen Resultaten gelangen. Daß wir eine Fouriersche Zerlegung in bezug auf die Abhängigkeit von der Zeit vorzunehmen haben, liegt nicht, wie man ursprünglich vermuten könnte, an der Voraussetzung der zeitlichen Periodizität, sondern an der zylindrischen Eigenschaft der Einsteinschen Zylinderwelt, also, man kann sagen, an der zeitlichen Stationarität[1]). Dadurch nämlich, daß die kosmische Metrik in einen rein räumlichen und einen rein zeitlichen Teil zerfällt, wird es möglich, Teillösungen der Wellengleichung von der Form $\Phi(s)\,\psi(t)$ anzusetzen, wobei wir mit der Bezeichnung $(s)$ die Koordinaten eines Raumpunktes andeuten wollen. Es muß aber dann die Funktion $\psi(t)$ notwendigerweise von der Form einer Sinusschwingung sein. Ist die Welt zeitlich periodisch, wir wir das aus logischen Gründen voraussetzen, so haben wir es mit einer Fourierschen Summe zu tun, ist sie nicht periodisch, so ist der ganze Unterschied, daß an Stelle der Fourierschen Summe ein Fouriersches Integral tritt, also alle möglichen Frequenzen vertreten sind. An Stelle des Linienspektrums, in das wir die Funktionen $\varphi$ und $\varrho$ zerlegt haben, tritt dann ein kontinuierliches Spektrum. Einen prinzipiellen Unterschied macht das nicht aus, nur daß die Konvergenzbetrachtungen verwickelter werden.

Was andererseits den räumlichen Teil $\Phi(s)$ der Teillösungen anbelangt, so haben wir da immer eine Gleichung von der Form

$$\Delta\Phi + \varkappa^2\Phi = -4\pi\varrho \qquad (52)$$

zu lösen. Wenn nun der Raum geschlossen ist, so führt dieses Problem immer auf eine Integralgleichung. Diese Integralgleichung besitzt immer Eigenwerte, und zwar in unendlicher Anzahl, und die Greensche Funktion wird für die Eigenwerte unendlich groß. Diese allgemeinen Eigenschaften genügen jedoch schon, um die wesentlichen Züge unserer Resultate auf eine allgemeine räumlich geschlossene und zeitlich stationäre Mannigfaltigkeit auszudehnen. Das sind aber Eigenschaften des Kosmos, die wir auf Grund von astronomischen Tatsachen zumindest als sehr wahrscheinlich betrachten dürfen: die räumliche Geschlossenheit auf Grund der Verteilung der Sternzahlen, die zeitliche Stationarität auf Grund der auffallend geringen Sterngeschwindigkeiten. Wir wollen

[1]) Wesentlich ist allerdings, daß Raum und Zeit orthogonal aufeinander stehen. Stationäre Kosmologien von der Beschaffenheit, wie ich sie bei einer früheren Gelegenheit untersuchte (siehe ZS. f. Phys. **21**, 73, 1924), wo auch räumlich-zeitliche Mischglieder vorkommen, sind hier vorerst auszuschalten.

noch hinzufügen, daß uns die Lösung der Gleichung (52) praktisch nur bei sehr großen $x$-Werten interessiert. Kleine Abweichungen von der zeitlichen Stationarität können wir aber wieder in Fouriersche Schwingungen der $g_{ik}$-Komponenten zerlegen, die weit unterhalb des praktisch in Frage kommenden Frequenzgebietes fallen werden. Es ist zu vermuten, daß diese langsamen Schwingungen auf die physikalischen Frequenzen keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

Wir wollen darum unsere Resultate in einer Form zusammenstellen, daß sie auch bei allgemeineren Bedingungen, als es die speziellen zu zu ihrer mathematischen Ableitung gemachten Voraussetzungen waren, gültig bleiben:

1. Zur Untersuchung der metrischen Bindung zwischen Materie und Äther haben wir in bezug auf die zeitliche Abhängigkeit eine Fouriersche Analyse vorzunehmen. Bei zeitlicher Geschlossenheit der Welt ergibt sich eine Fouriersche Summe, bei zeitlicher Unendlichkeit ein Fouriersches Integral.

2. Der Äther reagiert auf die einzelnen Schwingungen mit einer Phasenverschiebung und einer Verstärkung der Amplitude, die ja nach der Wellenlänge verschieden ist. Der Verstärkungsfaktor wächst über alle Grenzen, wenn wir uns in die Nähe gewisser „empfindlicher" Wellenlängen: der Eigenschwingungen des Äthers begeben.

3. Die Eigenschwingungen hängen nur von der räumlichen Beschaffenheit des Äthers ab. Die Grundwellenlängen sind von kosmischer Größe — die Grundfrequenzen also unmeßbar klein. Die Eigenfrequenzen liegen demzufolge praktisch außerordentlich dicht nebeneinander. Sie liegen aber außerordentlich dünn verteilt gegenüber der Gesamtheit der möglichen Frequenzen der Fourierschen Zerlegung, da wir die zeitliche Periode gegenüber der räumlichen auf alle Fälle als außerordentlich groß anzunehmen haben.

Diese Resonanzeigenschaften des Äthers haben nun für den Ablauf der Strahlungsvorgänge grundlegende Bedeutung. Wir können in der Umgebung jeder empfindlichen Frequenz ein „empfindliches Gebiet" abgrenzen, wo der Verstärkungsfaktor größer wird als eine vorgegebene Zahl $M$. Es kommen dann für die Ausstrahlung nur diejenigen Frequenzen praktisch in Frage, die in die empfindlichen Bezirke fallen. Diese Frequenzen sind aber gegenüber der Gesamtheit aller vertretenen Frequenzen außerordentlich dünn verteilt. Sieben wir aus dem Fourierspektrum eines gegebenen materiellen Vorganges die empfindlichen Bezirke heraus, so haben wir damit am Vorgang nur recht wenig geändert. Es kann

also jeder strahlende Vorgang durch sehr geringfügige Modifikationen in einen nichtstrahlenden und umgekehrt jeder nichtstrahlende in einen strahlenden umgewandelt werden. Es kommt eben einzig auf so enge Bezirke des Fourierspektrums an, die den ganzen Vorgang in keiner Weise charakterisieren können.

Auch in bezug auf die Wellenlänge einer monochromatischen Strahlung besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen der klassischen Auffassung und der hier entwickelten. Dort kommt der Wellenlänge ein ganz eindeutiger, exakter Wert zu, der für die Welle charakteristisch ist. Die Welle ist gedämpft infolge Ausstrahlung von Energie. Hier kann eine streng monochromatische Welle überhaupt nicht in Frage kommen. Eine solche würde ja zeitlich unbegrenzt fortdauern, da von einer Dämpfung keine Rede ist. Eine praktisch monochromatische Welle wird immer noch durch eine ungeheuer große Anzahl von benachbarten empfindlichen Bezirken bedingt. Die einzelnen Wellen interferieren miteinander und ergeben in ihrer Resultante einen irgendwie sich aufschaukelnden und wieder abklingenden Vorgang. Die Wellenlänge einer monochromatischen Strahlung ist keine absolute Größe, es handelt sich vielmehr um ein praktisch sehr scharfes, in Wirklichkeit aber ein sehr breites Gebiet umfassendes Maximum eines Fourierschen Linienspektrums. Auch in dieser Beziehung scheint die vorliegende Auffassung der klassischen überlegen zu sein. Stößt eine Strahlung auf ein Elektron und wirft es aus seiner Bahn, so wird dieser Stoß zur Quelle einer neuen Strahlung, die mit der ursprünglichen interferiert. Es kann dabei ein Teil der Schwingungen durch Interferenz geschwächt, ein anderer gestärkt werden, wodurch eine Verschiebung im Maximum der Amplitudenkurve — also eine Verschiebung der Wellenlänge erfolgt, wie wir das beim Compton-Effekt beobachten.

Wollen wir die Bedingung aufstellen, daß ein Vorgang nicht strahlen soll, so ist das gleichbedeutend mit der Forderung, daß in seinem Fourierspektrum die empfindlichen Bezirke nicht vertreten sein sollen. Es wird nun die Bewegung des Elektrons, durch die der Äther in Strahlung gesetzt wird, ihrerseits wieder durch die Kräfte bestimmt, die auf das Elektron wirken. Diese Kräfte werden durch den Äther übertragen. Hier tritt etwas prinzipiell Neues auf. Auf Grund der Feldgleichungen und der gegebenen Metrik sind wir nur in der Lage, die Übertragung der materiellen Vorgänge auf den Äther zu formulieren. Wir haben dabei von einer „metrischen Kopplung“ gesprochen. Diese metrische Kopplung wird aber ergänzt durch eine „dynamische Kopplung“, welche umgekehrt

die Wirkung der Strahlung auf die Materie festlegt und durch das Hamiltonsche Prinzip geregelt wird. Nach dieser Richtung muß die Theorie noch weiter ausgebaut und ergänzt werden. Die bisherigen Ergebnisse genügen nur, um die Feldgleichungen nach neuen Prinzipien zu lösen und das Strahlungsfeld einer Elektronenbewegung zu bestimmen. Wir wollen dabei auf das interessante Resultat hinweisen, welches ich demnächst zu veröffentlichen gedenke, wonach die räumliche Verteilung der Strahlung ein von dem klassischen gänzlich verschiedenes Verhalten zeigt und man unter plausiblen Bedingungen die Einsteinsche Nadelstrahlung theoretisch ableiten kann. Wir kommen immer mehr zu der Vermutung, daß das Quantenhafte des Naturgeschehens nicht, wie üblicherweise immer angenommen wird, auf die mikrokosmische, sondern auf die makrokosmische Bindung des Äthers zurückzuführen ist, und die Lösung des Quantengeheimnisses bei der räumlichen und zeitlichen Geschlossenheit des Weltalls verborgen liegt[1]).

Frankfurt a. M., Januar 1925.

---

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Eine andere Fassung der Theorie, die dem Kausalitätsprinzip Rechnung trägt, erscheint im nächsten Heft dieser Zeitschrift. Verfasser ist inzwischen zu der Erkenntnis gelangt, daß zur Begründung der neuen Auffassung noch weniger weitgehende Annahmen genügen, daß insbesondere die räumliche Geschlossenheit das ausschlaggebende ist, um die Theorie in entsprechender Form aufzubauen.

# Versuche zur direkten Messung der „mittleren freien Weglänge" von ungeladenen Silberatomen in Stickstoff[1]).

Von **Fritz Bielz** in Göttingen.

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1925.)

**Theorie der Zerstreuung eines Atomstrahles infolge von Zusammenstößen mit Gasmolekülen. — Beschreibung einer Versuchsanordnung zur Messung der im ersten Teil berechneten Zerstreuung. — Die Verwendung des Abbeschen Mikrospektroskopes zur Dickenmessung nach der Wienerschen Methode. — Der Radius des ungeladenen Silberatomes.**

Einleitung. Nachdem es Herrn Stern gelungen war[2]), mit Hilfe von ungeladenen Silberatomstrahlen die thermische Molekulargeschwindigkeit direkt zu messen, wobei sich zeigte, daß die Intensität des Strahles sehr stark von der Güte des Vakuums abhing, war es ein naheliegender Gedanke, die Schwächung eines Silberatomstrahls durch die Zusammenstöße mit Gasmolekülen zu untersuchen, um daraus unter Umständen einen Schluß zu ziehen auf die Größe der Wirkungssphäre der zwischen Silberatom und Gasmolekül wirkenden Kräfte. Orientierende Versuche sind darüber von Herrn Prof. Born gemeinsam mit Frl. Bormann angestellt worden[3]) und haben die richtige Größenordnung ergeben. Die Versuchsanordnung wurde von Herrn Prof. Born unter Mitwirkung der Herren Dr. E. Hauser und Dr. R. Minkowski verbessert. Auf Anregung von Herrn Prof. Born nahm ich diese Arbeit auf, und es gelang mir, die Vorrichtung zu quantitativen Messungen brauchbar zu gestalten. Im folgenden soll über die damit bereits angestellten Messungen berichtet werden.

Theorie der Erscheinung. Ein Gefäß sei von einem Gase oder Dampfe der Temperatur $T$ erfüllt, und zwar sei $N$ die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit. In der Wand des Gefäßes sei eine kleine Öffnung, deren Durchmesser klein gegen die mittlere freie Weglänge sei. Jenseits der Öffnung sei ein mit einem anderen Gase von niedrigerem Drucke und anderer Temperatur $T'$ erfüllter Raum, der $N'$ Moleküle in der Volumeneinheit enthalten möge. Dann werden durch die Öffnung die Moleküle aus dem einen Raume in den anderen diffundieren. Wir betrachten insbesondere die aus dem ersten Raume in den zweiten austretenden Mole-

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.
[2]) ZS. f. Phys. **2**, 49; **3**, 417, 1920.
[3]) Phys. ZS. **21**, 578, 1920.

küle. Diese werden, wenn der Druck in dem zweiten Raume sehr niedrig ist, in geradlinigen Bahnen von der Öffnung aus in den Nachbarraum hineinschießen. Durch eine vorgesetzte Blende (z. B. in Form eines Röhrchens) kann man, wie schon lange bekannt ist[1]), einen ziemlich scharf begrenzten Molekularstrahl erhalten.

Die Anzahl der durch die Öffnung in der Zeiteinheit hindurchtretenden Moleküle mit einer Geschwindigkeit zwischen $c$ und $c + dc$ (oder, wie ich der Kürze wegen mich im folgenden ausdrücken möchte, einer Geschwindigkeit $c$) beträgt:

$$dn = A \,.\, N(c) \,.\, c \,.\, dc, \tag{1}$$

wo $\frac{N(c)}{N} dc$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Molekül gerade eine Geschwindigkeit $c$ besitzt, während $A$ außer von der Wahl der Einheiten nur von der Form und Größe der Blende abhängt. Nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ist

$$\frac{N(c)}{N} = \frac{e^{-\beta c^2} c^2}{\int_0^\infty e^{-\beta c^2} c^2 dc} = 4\pi \frac{e^{-\beta c^2} c^2}{\sqrt{\frac{\pi}{\beta}}^3}, \tag{2}$$

wobei $\beta = \frac{\mu}{RT}$ sich aus dem Molekulargewicht $\mu$, der Gaskonstante pro Mol $R$ und der absoluten Temperatur $T$ berechnen läßt. Die Anzahl der insgesamt in der Zeiteinheit hindurchtretenden Moleküle beträgt

$$\mathfrak{N}_0 = \int_{c=0}^{\infty} dn = A \int_0^\infty N(c) c \, dc = A N \bar{c}, \tag{3}$$

wenn $\bar{c}$ der arithmetische Mittelwert des Geschwindigkeitsbetrages ist. Es ist also

$$dn = \mathfrak{N}_0 \frac{N(c) c}{N \bar{c}} dc. \tag{4}$$

Wird unmittelbar über der Öffnung ein Schirm angebracht, so wird er in der Zeiteinheit von $\mathfrak{N}_0$ Molekülen der ersten Art getroffen. Wird der Schirm in der Entfernung $z$ von der Öffnung senkrecht zum Molekularstrahl angebracht, so wird er, da ein Teil der Moleküle durch Zusammenstöße mit Molekülen zweiter Art aus ihrer geradlinigen Bahn herausgeschleudert wird, von weniger Molekülen getroffen. Wir nehmen an, daß durch jeden Zusammenstoß ein Molekül derart aus dem Strahle heraus-

[1]) Vgl. Gerlach, Atomstrahlen in: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 183, 1924.

geschleudert wird, daß es überhaupt nicht mehr (auch nicht infolge etwaiger weiterer Zusammenstöße) den Schirm trifft. Diese Voraussetzung ist bei nicht zu hohem Drucke mit großer Annäherung erfüllt. Es kommt jetzt darauf an, die Zahl der Zusammenstöße in einer bestimmten Schicht von der Dicke $dz$ in der Entfernung $z$ von der Öffnung zu bestimmen. Es sei $dn(z)$ die Anzahl der Moleküle mit der Geschwindigkeit $c$, die durch diese Schicht pro Zeiteinheit hindurchfliegen. Dann ist die Anzahl der in dieser Schicht befindlichen Moleküle mit der Geschwindigkeit $c$ gleich

$$dn(z)dt = \frac{dn(z)}{c} \cdot dz, \tag{5}$$

wenn $dt$ die Zeit bedeutet, in der die Moleküle diese Schicht durchfliegen. Die Anzahl $dZ$ der Zusammenstöße von Molekülen erster Art (mit einer Geschwindigkeit $c$) mit Molekülen der zweiten Art beträgt also, wenn $W(c)$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Molekül der ersten Art von der Geschwindigkeit $c$ mit irgend einem Molekül der zweiten Art zusammenstößt,

$$dZ = \frac{dn(z)}{c} W(c)\, dz = W(c) \frac{\mathfrak{N}(z)}{N\bar{c}} \cdot N(c)\, dc\, dz. \tag{6}$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß durch die Zusammenstöße die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung nicht in erheblichem Maße geändert wird, d. h. daß die zu Gleichung 4 analoge Gleichung gilt

$$dn(z) = \mathfrak{N}(z) \frac{N(c)}{N\bar{c}} \cdot c\, dc. \tag{7}$$

Unter dieser Voraussetzung, die wie das Versuchsergebnis zeigt (vgl. S. 100), mit einer Genauigkeit innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen zutrifft[1]), gilt also auch die Gleichung

$$d\mathfrak{N}(z) = -\int_{c=0}^{\infty} dZ = -\mathfrak{N}(z) \int_{0}^{\infty} \frac{W(c)\, N(c)}{N\bar{c}}\, dc, \tag{8}$$

wenn $d\mathfrak{N}(z)$ die Änderung der Intensität des Atomstrahls in der Schicht $dz$ bedeutet. Setzen wir

$$\frac{1}{\lambda} = \int_{0}^{\infty} \frac{W(c)\, N(c)}{N\bar{c}} \cdot dc = \frac{1}{\bar{c}} \cdot W, \tag{9}$$

[1]) Ganz genau trifft sie nicht zu, da die langsamen Atome verhältnismäßig mehr Zusammenstöße erleiden als die schnellen, so daß in größerer Entfernung von der Blende die schnellen Atome überwiegen.

so ist also

$$\mathfrak{N}(z) = \mathfrak{N}_0 e^{-\frac{z}{\lambda}}, \tag{10}$$

$\lambda$ ist also auf Grund der Gleichung

$$\frac{\int_0^\infty \mathfrak{N}(z)\, z\, dz}{\int_0^\infty \mathfrak{N}(z)\, dz} = \frac{\int_0^\infty e^{-\frac{z}{\lambda}} z\, dz}{\int_0^\infty e^{-\frac{z}{\lambda}} dz} = \lambda \tag{11}$$

das, was man als „mittlere freie Weglänge" zu bezeichnen pflegt. In der Gleichung (9) ist $W$ die Wahrscheinlichkeit, daß irgend ein Molekül der ersten Art in der Zeiteinheit mit irgend einem Molekül der zweiten Art zusammenstößt. Wir haben hier also die auch sonst gültige Beziehung

$$\lambda = \bar{c}\,\tau, \tag{12}$$

wenn $\tau$ die mittlere Flugdauer ist. $W$ können wir direkt berechnen. Es ist

$$W = \int F F' N' \pi \sigma^2 u\, d\omega\, d\omega', \tag{13}$$

wo $u$ den Betrag der Relativgeschwindigkeit $\mathfrak{v} - \mathfrak{v}'$ mit den Komponenten

$$\xi - \xi', \qquad \eta - \eta', \qquad \zeta - \zeta'$$

und $\sigma$ die Summe der Radien beider Molekülarten bedeutet, während $F\,d\omega$ bzw. $F'\,d\omega'$ die Wahrscheinlichkeit bedeutet, daß ein Molekül erster bzw. zweiter Art eine Geschwindigkeit besitzt, deren Komponenten im Gebiet $d\omega = d\xi\, d\eta\, d\zeta$ bzw. $d\omega'\, d\xi'\, d\eta'\, d\zeta'$ liegen. Daß der Atomstrahl nicht mehr Gaseigenschaften hat, weil in ihm selbst keine Zusammenstöße von Silberatomen untereinander stattfinden, macht für die Gültigkeit der Gleichung (13) nichts aus. Durch die Eigenschaft des Atomstrahls sind nur die Integrationsgrenzen für die Integration über $d\omega$ eingeschränkt, und nach der Transformation der Gleichung (15) lassen sich die Integrale über die Komponenten von $\mathfrak{w} = \beta\mathfrak{v} + \beta'\mathfrak{v}'$ in Zähler und Nenner kürzen. Nach dem Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz ist aber in vektorieller Schreibweise

$$F = \frac{e^{-\beta \mathfrak{v}^2}}{\iiint e^{-\beta \mathfrak{v}^2}\, d\omega}, \tag{14}$$

also

$$W = \frac{\int \cdots \int e^{-(\beta \mathfrak{v}^2 + \beta' \mathfrak{v}'^2)} N' \pi \sigma^2 u\, d\omega\, d\omega'}{\int \cdots \int e^{-(\beta \mathfrak{v}^2 + \beta' \mathfrak{v}')^2}\, d\omega\, d\omega'} \tag{15}$$

Führen wir als neue Veränderliche die Komponenten von $u$ und $w = \beta v + \beta' v'$ ein, so können wir auf Grund der Vektoridentität

$$\beta v^2 + \beta' v'^2 = \frac{(\beta v + \beta' v')^2}{\beta + \beta'} + \frac{\beta \beta'}{\beta + \beta'} u^2 \tag{16}$$

die Variabeln trennen. Führen wir dann Polarkoordinaten ein und setzen zur Abkürzung $\alpha = \frac{\beta \beta'}{\beta + \beta'}$, so erhalten wir nach kurzer Rechnung

$$W = N' \pi \sigma^2 \frac{\int_0^\infty u^3 e^{-\alpha u^2} du}{\int_0^\infty u^3 e^{-\alpha u^2} du}. \tag{17}$$

Führen wir dann darin die neue Veränderliche

$$x = \alpha u^2 = \frac{\beta \beta'}{\beta + \beta'} u^2 \tag{18}$$

ein, so finden wir

$$W = N' \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{\beta + \beta'}{\beta \beta'}} \frac{\int_0^\infty x e^{-x} dx}{\int_0^\infty \sqrt{x} e^{-x} dx}. \tag{19}$$

Andererseits ist aber

$$\bar{c} = \frac{\int_0^\infty N(c) c \, dc}{\int_0^\infty N(c) \, dc} = \frac{\int_0^\infty c^3 e^{-\beta c^2} dc}{\int_0^\infty c^3 e^{-\beta c^2} dc} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \frac{\int_0^\infty y e^{-y} dy}{\int_0^\infty \sqrt{y} e^{-y} dy}, \tag{20}$$

folglich

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{W}{\bar{c}} = N' \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{\beta + \beta'}{\beta'}} \tag{21}$$

oder

$$\lambda = \frac{1}{N' \pi \sigma^2 \sqrt{1 + \frac{\mu T'}{\mu' T}}}. \tag{22}$$

Diese Gleichung hat Herr Prof. Born schon in seinem Bericht auf der Nauheimer Tagung veröffentlicht. Es ist derselbe Ausdruck, der schon früher in anderem Zusammenhang unter der Bezeichnung Maxwellsche freie Weglänge bekannt war.

Man kann nun durch Beobachtung der Schwächung des Strahles die Größe $\lambda$ und damit also, da die anderen Größen bekannt bzw. leicht meßbar sind, den Durchmesser $\sigma$ der Wirkungssphäre bestimmen. Dazu mißt man die Menge der Moleküle, die sich auf zwei Plättchen niederschlagen, die der Strahl im Abstand $z_1$ bzw. $z_2$ von der Öffnung trifft. Wenn man annimmt, daß bei einer Temperatur der Plättchen von 80 bis 100° C alle auftreffenden Silberatome (nur solche wurden bei den bisherigen Versuchen verwandt) an den Plättchen haften bleiben, und daß die Silberschichten von wenigen $m\mu$ Dicke noch gut homogen sind, so ist die Anzahl der auftreffenden Moleküle proportional der Dicke $d$ der niedergeschlagenen Schicht. Ist der Druck im Beobachtungsraum Null, so wird der Strahl nur aus geometrischen Gründen geschwächt, und zwar, wie sich leicht zeigen läßt, umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes $z$ von der Öffnung $AB$ (Fig. 1). Allerdings nur unter der Annahme, daß unterhalb der Öffnung von den Molekülen des ersten Gases keine Geschwindigkeitsrichtung bevorzugt wird, und daß an den Wänden des als Blende dienenden Röhrchens keine Moleküle reflektiert werden. Unter dieser Voraussetzung nämlich ist die Anzahl der Moleküle, die eine bestimmte Stelle treffen, proportional dem Raumwinkel, unter dem von dieser Stelle aus die Öffnung $AB$ gesehen wird, dieser aber kann bei den Dimensionen des angewandten Apparats innerhalb des in Frage kommenden Gebiets mit einer Abweichung von weniger als 1 Proz. umgekehrt proportional dem Quadrat des Abstandes $z$ von der Öffnung $AB$ gesetzt werden.

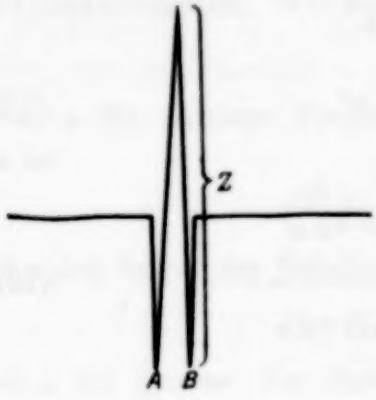


Fig. 1.

Die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der Molekulargeschwindigkeit über alle Richtungen ist aber bei der angewandten und im folgenden näher beschriebenen Versuchsanordnung sehr bedenklich. Ich bestimme daher die durch die geometrische Anordnung bedingte Schwächung des Strahles empirisch, indem ich die Dicke der niedergeschlagenen Schichten $d_{10}$ bzw. $d_{20}$ in der Entfernung $z_1$ bzw. $z_2$ bei dem höchsten erreichbaren Vakuum messe. Es ist dann

$$d_1 = \varkappa d_{10} e^{-\frac{z_1}{\lambda}} \quad \text{bzw.} \quad d_2 = \varkappa d_{20} e^{-\frac{z_2}{\lambda}}, \tag{23}$$

worin $\varkappa$ ein Proportionalitätsfaktor ist, der der Intensität des Strahles beim Eintritt in den Beobachtungsraum Rechnung trägt. Daraus folgt

$$\lambda = \frac{z_2 - z_1}{\ln\left(\frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{d_{20}}{d_{10}}\right)} = \frac{z_2 - z_1}{2{,}30 \log^{10}\left(\frac{d_1}{d_2} \cdot \frac{d_{20}}{d_{10}}\right)}, \tag{24}$$

worin alle Größen meßbar sind.

Die Anzahl der Moleküle eines Gases in der Volumeneinheit bei einem Drucke von einer Atmosphäre (Loschmidtsche Zahl) ist

$$N_0 = 2{,}70 \cdot 10^{19},$$

demnach ist

$$N' = \frac{p}{p_0} N_0 = \frac{2{,}70}{760} \cdot 10^{19} p = 3{,}56 \cdot 10^{16} p,$$

also gilt die schon von Herrn Prof. Born veröffentlichte Formel

$$\sigma^2 = \frac{1}{\lambda p} \cdot \frac{10^{-16}}{3{,}56 \cdot \pi \sqrt{1 + \frac{\mu T'}{\mu' T}}}, \tag{25}$$

wenn $p$ in Millimeter Hg, $\lambda$ in Zentimeter gemessen wird.

Versuchsanordnung für die Atomstrahlversuche. Der eigentliche Apparat (Fig. 2) befand sich, wie in Fig. 3 angedeutet ist, in dem Quarzrohr $Q$ von etwa 3,5 cm Durchmesser, das durch einen Schliff mit den Glasteilen der Apparatur verbunden war. Das Quarzrohr hatte einen Ansatz, in dem Silber mit Hilfe eines elektrischen Öfchens geschmolzen bzw. verdampft werden konnte. Die Temperatur des Ofens wurde mit einem von unten in den Ofen eingeführten Heraeusschen Thermoelement gemessen, sie betrug bei einer Heizstromstärke von etwa 7,2 Amp. bei allen Versuchen etwa 1100° C und konnte auf 20° konstant gehalten werden. Über dem Öfchen befand sich ein Kasten $k$ aus Asbest, der mit Stücken von fester Kohlensäure gefüllt werden konnte, um die Quarzwand zu kühlen und dadurch die Abgabe von adsorbierten Gasen zu vermindern. Durch das Röhrchen $R$ mit einem inneren Durchmesser von etwa 2,2 mm, konnten die Silberatome hindurchtreten in den eigentlichen Beobachtungsraum. Da befanden sich in verschiedener Höhe auf drei

Fig. 2.

Hebeln $H_1 H_2 H_3$ drei Glasplättchen, die durch einen Mechanismus in bestimmter Reihenfolge abwechselnd dem Atomstrahl ausgesetzt wurden. Der Mechanismus wurde in Bewegung gesetzt durch den Stabmagnet $SN$, der von einem außerhalb des Quarzgefäßes rotierenden Magnet, dessen Pole in der Figur angedeutet sind, mitgenommen wurde. Dieser Stabmagnet war durch eine gemeinsame Achse fest verbunden mit einer Scheibe *Sch* von etwa untenstehender Form (Fig. 4). Diese Scheibe greift bei ihrer Rotation in Richtung des Pfeiles einen kleinen Hebel $h_1$ an und rückt ihn etwas beiseite. Durch eine als gemeinsame Achse dienende

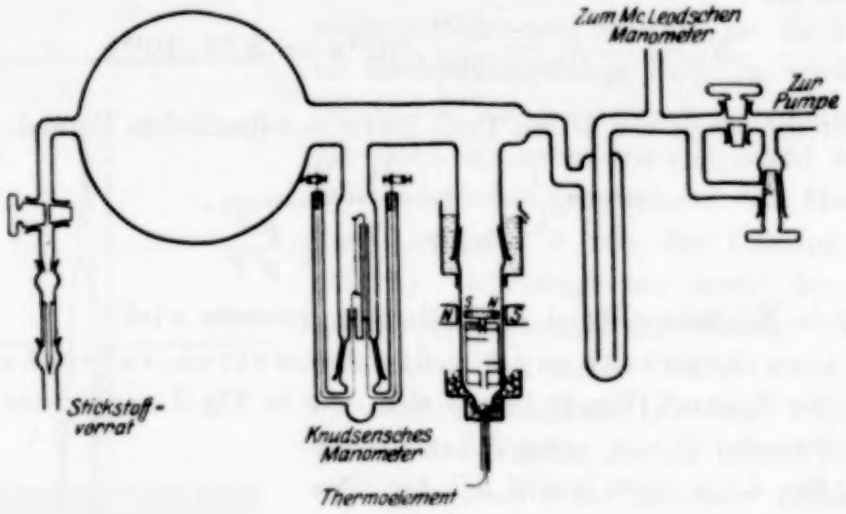



Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

dünne Stange wird diese Bewegung von $h_1$ auf den das Glasplättchen tragenden Hebel $H_1$ übertragen und das darauf befindliche Glasplättchen kommt gerade in die Verlängerung des Röhrchens $R$ zu stehen. Die Scheibe gleitet weiter und greift den nächsten Hebel $h_2$ an. In dem Moment, in dem $H_2$ die endgültige Stellung über dem Röhrchen angenommen hat, ist die Scheibe an $h_1$ vorbeigeglitten und $h_1$, damit auch $H_1$, kann durch eine Feder in die Ruhelage zurückgezogen werden, so daß das Glasplättchen auf $H_1$ nicht mehr vom Atomstrahl getroffen werden kann, sondern nur noch das Plättchen auf $H_2$; so geht das in der Reihenfolge 1 2 3 1 2 ... weiter. Dabei ist zu beachten, daß, während

das oberste Plättchen sich über der Öffnung befindet, schon das unterste Plättchen vor die Öffnung geschoben wird, so daß das oberste Plättchen nicht solange dem Strahle ausgesetzt ist wie die beiden anderen. Am längsten dem Strahle ausgesetzt ist das unterste Plättchen 1, doch ist der Unterschied zwischen den Bestrahlungszeiten des untersten und des mittleren nicht so groß, wie der zwischen diesen beiden und der des obersten. Die Hebel haben nämlich die Form der Fig. 5. Es ist also nur der über dem hellen Halbkreis liegende Teil des Glasplättchens der Bestrahlung ausgesetzt. Das ist deswegen gemacht, damit man für die Dickenmessung nach der Wienerschen Methode[1]) eine scharfe Begrenzung des Silberniederschlags hat. Es ist das mittlere Plättchen 2 genau dem dritten Teile der Umdrehungszeit der Bestrahlung ausgesetzt, das oberste Plättchen 3 dem dritten Teile der Umdrehungszeit weniger der Zeit, die verstreicht von dem Moment, in dem sich der Rand *a* über die Öffnung schiebt, bis zu dem Moment, in dem das unterste Plättchen seine endgültige Stellung eingenommen hat; das unterste Plättchen 1 dagegen dem dritten Teile der Umdrehungszeit plus der Zeit, die verstreicht von dem Moment, in dem sich der mittlere Teil über die Öffnung schiebt, bis zu dem Zeitpunkt, in dem das Plättchen seine endgültige Stellung erreicht hat. Da es schwierig ist, diese Zeitunterschiede zu berechnen, so ergibt sich auch daraus die Notwendigkeit, das Verhältnis der Bestrahlungsintensität der verschiedenen Plättchen bei höchstem Vakuum experimentell zu bestimmen.

Die Glasplättchen hatten einen Durchmesser von 8,35 mm und eine Dicke von 0,7 mm. Sie hatten nicht genaue Kreisform, damit sie sich während des Versuchs nicht drehen konnten. Der vertikale Abstand der Plättchen $z_2 - z_1$ betrug 10 mm. Der Vorzug dieser Anordnung vor der ursprünglichen von Born und Bormann besteht darin, daß die Schattenwirkung der unteren Auffangeplatten auf die oberen, die dort empfindlich störte, vermieden wurde. Dadurch ist das Gebiet gleichmäßiger Niederschlagsdicke größer. Es hat in Übereinstimmung mit der Theorie einen Durchmesser von etwas über 2 mm. Von da an nahm bei den untersuchten Plättchen die Dicke sehr rasch bis auf Null ab; bei den mittleren etwas langsamer und bei den obersten fast unmerklich langsam. Man konnte das an dem Verlauf der Interferenzfarben im reflektierten Licht sehr deutlich erkennen, wenn die Silberschicht, wie es für die Dickenmessung nach der Wienerschen Methode nötig ist, in Jodsilber

[1]) Wied. Ann. **31**, 632, 1887.

verwandelt wurde. Ohne daß es nötig gewesen wäre, die Schichten erst auszumessen, konnte man schon aus einem etwaigen unsymmetrischen Verlauf der Schichtdicke erkennen, wenn die Justierung nicht genau gewesen war bzw. zu wenig Silber in dem Verdampfungsgefäß sich befunden hatte, so daß man nicht einen gleichmäßig mit Silberatomen erfüllten Dampfraum hatte. Solche Versuche waren natürlich für die Messung der freien Weglänge unbrauchbar. Eine weitere Verbesserung gegenüber der Anordnung von Born und Bormann besteht darin, daß durch Anbringung einer Messingplatte verhindert wurde, daß Silberatome, die an der heißen Quarzwand reflektiert wurden, seitlich in den Beobachtungsraum eindringen konnten. Infolge der guten Wärmeleitung des Quarzes wurde auch der Schliff, durch den das Quarzrohr mit der Glasapparatur verbunden war, ziemlich warm; er wurde deshalb durch Kühlung mit fließendem Wasser auf einer Temperatur von etwa 15° C gehalten. Zum Evakuieren diente eine Quarzpumpe von Hanff & Buest. In der Hauptleitung von der Pumpe zum Versuchsraum befand sich nur ein Hahn mit weiter Bohrung, durch den die Pumpgeschwindigkeit wenig behindert wurde. Während des eigentlichen Versuchs wurde dieser Hahn abgesperrt, so daß die Pumpe nur durch einen Kapillarhahn aus Messing, der sich in einer Nebenleitung befand, saugen konnte. Durch geringes Drehen dieses Hahnes konnte die Pumpgeschwindigkeit so genau geregelt werden, daß die Druckschwankungen bei Drucken von 1 bis $7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg weniger als $10^{-4}$ mm Hg betrugen. Der Druck wurde während des Versuchs durch mehrmaliges Ablesen am McLeod kontrolliert. Zur kontinuierlichen Kontrolle diente, wie schon bei Born und Bormann, ein Widerstandsmanometer aus 0,015 mm dickem Platindraht, welches Druckänderungen von $10^{-5}$ mm Hg noch bequem abzulesen gestattete. Es befand sich, um vor störenden Einflüssen geschützt zu sein, unter Lichtabschluß in einem Wasserbad. Eine große Kugel von mehr als 3 Liter Inhalt diente als Ausgleichsreservoir für den Fall, daß plötzliche Druckschwankungen auftreten sollten. Durch die in Fig. 3 links angedeutete kapillare Spitze konnte aus einem Gefäß von 5 Liter Inhalt, welches getrockneten Stickstoff unter einem Drucke von 15 cm Hg enthielt, Stickstoff in die Apparatur hineingelassen werden. Es schien mir wünschenswert, dauernd Stickstoff in die Apparatur hineinzulassen, also mit strömendem Gase zu arbeiten, weil das Quarzgefäß, welches nach jedem Versuch von dem Silberniederschlag mit Salpetersäure gereinigt werden mußte, dauernd Gase abgab. Längeres Auspumpen bei geringen Temperaturen nutzte nichts, da die Gasabgabe nur bei hohen Temperaturen

merklich war. Bei hohen Temperaturen dagegen konnte nicht längere Zeit hindurch entgast werden, weil sonst der Silberniederschlag an der Quarzwand zu beträchtlich geworden wäre und das Quarzgefäß beim Erstarren gesprengt hätte. Die Druckdifferenz, die bei strömendem Gase zwischen Versuchsraum und McLeod auftritt, schien mir weniger bedeutsam zu sein, als der Umstand, daß man es sonst mit einem ganz und gar unbekannten Gase zu tun gehabt hätte. Des weiteren befand sich an der Apparatur eine in der Figur nicht dargestellte Einrichtung, um nach Beendigung des Versuchs trockene Luft mit mäßiger Geschwindigkeit in die Apparatur hineinzulassen.

Beschreibung der Ausführung der Versuche. Bei Beginn des Versuches war das Röhrchen *R* mit einem Deckel *D* aus weichem Eisen zugedeckt, so daß keine Silberatome hindurchtreten konnten. Das evakuierte Quarzrohr wurde allmählich auf etwas über 1100° C, also über die eigentliche Versuchstemperatur hinaus erhitzt, um die absorbierten Gase aus dem Silber sowie den Wänden des Qurzgefäßes und des Messingapparates auszutreiben. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden war das im wesentlichen erreicht[1]). Dann wurde der Verbindungshahn zum Stickstoffgefäß geöffnet und abgewartet, bis annähernd Gleichgewicht eingetreten war. Darauf wurde der Hahn mit weiter Bohrung in der Hauptleitung geschlossen und mit Hilfe des Kapillarhahnes der gewünschte Druck hergestellt. Durch Drehen des Kapillarhahnes konnte der Luftdruck, bei dem der Gleichgewichtszustand eintrat, in weitem Maße reguliert werden (von $10^{-4}$ mm bis zu über $10^{-2}$ mm Hg). Dabei blieb das Verhältnis von Stickstoff nahezu das gleiche, nämlich etwa 5 : 1. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Diffusionsgeschwindigkeiten durch den Kapillarhahn für Stickstoff und Verunreinigungen nicht allzu verschieden sind. Dann wurde die Quarzwand mit fester Kohlensäure gekühlt, was eine kleine Nachregulierung des Gleichgewichtszustandes mit Hilfe des Kapillarhahnes notwendig machte. Nach Herstellung des endgültigen Gleichgewichtszustandes wurde der Druck im McLeod gemessen und dann die Gasfalle mit flüssiger Luft gekühlt, um die Hg-Dämpfe zu beseitigen. Das ging, wie man am Knudsenmanometer beobachten konnte, außerordentlich rasch vor sich.

---

[1]) Es fand zwar auch dann noch eine Gasabgabe statt, und zwar wie ein Vorversuch gezeigt hatte, bei dem das leere Quarzgefäß erhitzt wurde, ausschließlich von der Quarzwand. Eine merkliche Besserung zeigte sich bei diesem Vorversuch erst nach 20stündigem Erhitzen.

Sofort nach dem Anlegen der flüssigen Luft wurde, da das Widerstandsmanometer keine absolute Druckmessung erlaubte, der Druck noch einmal mit dem Mc Leod gemessen. Es stellte sich dabei heraus, daß der Druck um 2 bis $3 \cdot 10^{-4}$ mm Hg gesunken war. Dann aber blieb der Druck konstant. Es waren also von der Quarzwand kondensierbare Dämpfe abgegeben worden. Aus dem Schliffe konnten sie nicht kommen, denn dieser wurde ja durch fließendes Wasser auf einer Temperatur von etwa 15° C gehalten, und es hatte sich gezeigt, daß die Gasabgabe sofort abnahm, wenn der elektrische Ofen ausgeschaltet wurde und in infolgedessen die Temperatur des unteren Teiles des Quarzgefäßes sank, selbst wenn gleichzeitig der Schliff auf über 20° erwärmt wurde. Aus dem Stickstoff konnten die Gase auch nicht kommen, da dieser sorgfältig über $CaCl_2$ getrocknet worden war.

Ebensowenig konnten es vom Messing des Apparates abgegebene Gase sein, da der Apparat vor Beginn des Versuches gründlich entgast worden war.

Dann wurde der Magnet, der den Apparat in Rotation versetzte, in Betrieb gesetzt und erst nachdem auch die Konstanz der Ofentemperatur einer nochmaligen Prüfung unterzogen worden war, wurde der Deckel *D* vom Röhrchen *R* mit Hilfe eines Magnets weggezogen, so daß der Atomstrahl zur Entstehung gelangte.

Während des Versuches wurde mit Hilfe einer Stoppuhr die Zeit kontrolliert, während der die Glasscheibchen gerade dem Atomstrahl ausgesetzt waren. Es erwies sich, daß die Rotationszeit gelegentlich erhebliche Schwankungen erlitt, dadurch, daß der kleine Stabmagnet gegenüber dem äußeren Magnet eine veränderliche Schlüpfung besaß, aber der Unterschied zwischen den Zeiten, während deren die Glasplättchen sich über dem Röhrchen *R* befanden, betrug im Durchschnitt nicht mehr als 3 Proz.

Die Versuchsdauer betrug bei den niedrigsten Drucken 12 bis 15 Minuten, bei den höheren bis zu 40 Minuten. Trotzdem waren die Niederschläge bei dem Versuch Nr. 6 ($p = 4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) so dünn, daß die Schicht auf dem obersten Plättchen nicht mehr meßbar war; auch beim Versuch Nr. 2 ($p = 4 \cdot 10^{-3}$ mm Hg) war die oberste Schicht nicht mehr meßbar. Versuche, durch Steigerung der Temperatur die Intensität des Strahles und damit die Dicke der Niederschläge zu steigern, scheiterten daran, daß dann infolge der großen Verdampfungsgeschwindigkeit schon während des Entgasens das ganze Silber verdampft war. Man könnte aber, wie ich nachträglich bemerkt habe, weiterkommen, wenn man das

Röhrchen $R$ weiter machte. Wenn der Durchmesser z. B. 3 mm statt 2,2 mm betragen würde, so würde dadurch die Intensität des Strahles doppelt so groß werden, während der Umstand, daß die Strahlen nicht parallel sind, auch dann noch einen Fehler von weniger als 1 Proz. bedingen würde.

Waren die Niederschläge schätzungsweise genügend dick, so wurde der elektrische Ofen ausgeschaltet und entfernt. Nachdem sich das Quarzrohr etwas abgekühlt hatte, wurde trockene Luft in die Apparatur hineingelassen, das Plättchen herausgenommen und der Silberniederschlag jodiert. Beim letzten Versuch entglaste das Quarzrohr, so daß es für weitere Versuche unbrauchbar wurde. Die Versuche wurden dann abgebrochen, obgleich sich noch mehr hätte herausholen lassen. Das Jodieren erfolgt am zweckmäßigsten, solange die Silberschichten noch frisch sind und bei niedrigem Sublimationsdruck des Jods; dabei läßt sich am ehesten überschüssiges Jod vermeiden, welches die Trübung des Jodsilbers am Licht außerordentlich beschleunigt[1]), wodurch die Schichten für die Dickenmessung meistens unbrauchbar werden. Je dicker die Schichten waren, um so empfindlicher erwiesen sie sich im allgemeinen gegen Beleuchtung. Schichten von einer Dicke unter 100 mμ vertrugen im allgemeinen eine ziemlich intensive und lange Belichtung, so daß von ihnen nötigenfalls mehrere Aufnahmen gemacht werden konnten, während dickere Schichten in der Regel schon bei der zweiten Aufnahme trübe wurden.

Die Dickenmessung. Die Dickenmessung erfolgte auf Grund der von Wiener[2]) angegebenen Methode[3]), nur wurde an Stelle der von ihm angewandten Fernrohroptik eine Mikroskopoptik angewandt[4]). Auf einer planen Glasplatte (vgl. Fig. 6) befinde sich eine Schicht von Jodsilber, die an einer Seite scharf begrenzt ist. Das Silber wurde in AgJ umgewandelt, um den sehr stark von der Oberflächenbeschaffenheit abhängigen, daher nicht genau bekannten, Phasensprung infolge metallischer Reflexion zu vermeiden, bei AgJ ist der Phasensprung ebenso wie bei Glas $180^0$ oder $\lambda/2$. Die Dicke der AgJ-Schicht ist proportional der Dicke der Silberschicht (näheres darüber, sowie über die gesamte Dicken-

[1]) Vgl. H. Scholl, Veränderung von AgJ im Licht usw., Wied. Ann. **68**, 149 ff., 1899.

[2]) Wied. Ann. **31**, 631 ff., 1887.

[3]) Darauf beruht der größte Fortschritt gegenüber den früheren Versuchen.

[4]) Vgl. dazu die Mitteilung von Prof. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **2**, 54, 1921.

messung bei Wiener a. a. O.). Über dieser Platte befindet sich parallel zu ihr eine planparallele Platte (besser noch ist eine etwas keilförmige Platte, bei der nur die eine Fläche gut plan ist, damit nicht Licht, welches an der oberen Seite der Deckplatte reflektiert wird, die Minima der Interferenzen allzu verwaschen erscheinen läßt). Fällt senkrecht von oben ein paralleles Bündel weißen Lichtes auf die Platte, so wird ein Teil des Lichtes an der Grenze 1 (Glas—Luftschicht), ein Teil an der Grenze 2 (Luftschicht—Glas) reflektiert, und es entstehen im reflektierten kontinuierlichen Spektrum Interferenzstreifen, da die Wellenlängen ausgelöscht werden, die der Gleichung genügen

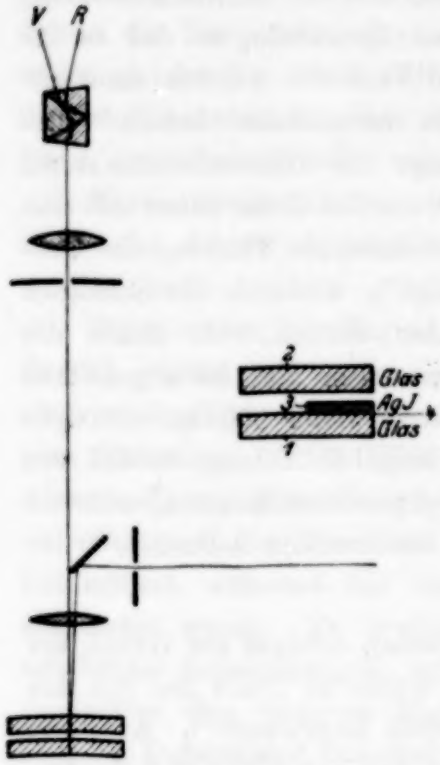


Fig. 6.

$$2D_1 = n_0\lambda_0 = (n_0 + 1)\lambda_1 = \ldots = (n_0 + k)\lambda_k, \qquad (26)$$

worin $D_1$ die Dicke der Luftschicht und $n$ und $k$ ganze Zahlen sind. Ein zweites System von Interferenzstreifen entsteht in der Luftschicht zwischen Deckplättchen und AgJ; deren Wellenlängen $\lambda_i'$ genügen der Gleichung

$$2D_2' = n'\lambda_0' = (n' + 1)\lambda_1' = \ldots = (n' + k')\lambda_{k'}', \qquad (27)$$

wenn $n'$ und $k'$ ebenfalls ganze Zahlen sind, während $D_2'$ die Dicke der Luftschicht an dieser Stelle ist. Steht der Spektrometerspalt senkrecht zur Grenze der AgJ-Schicht, so sieht man im kontinuierlichen Spektrum (vgl. Fig. 7) zwei gegeneinander verschobene Systeme von Interferenzstreifen, die um so mehr gegeneinander verschoben sind, je größer die Dicke der AgJ-Schicht ist. Es ist dabei darauf zu achten, daß die Interferenzstreifen genau senkrecht zur Grenze stehen, denn nur dann hat die beobachtete Luftschicht an allen Stellen die gleiche Dicke, so daß man einen bestimmten Wert für die zum Interferenzstreifen gehörige Wellenlänge erhält. Andererseits erweist es sich als zweckmäßig für Erzielung scharfer Interferenzen, die Luftschicht zwischen AgJ-Schicht und Deckplatte keilförmig zu wählen, mit einer Keilkante, die senkrecht zur Grenze der AgJ-Schicht verläuft und auf der entgegengesetzten Seite

der Achse des Spektrographen liegt wie die brechende Kante des Spektrographenprismas[1]).

Die Differenz $D_1 - D_2'$ ist dann die Dicke $d$ der AgJ-Schicht. Doch ist dabei zu berücksichtigen, daß die Gleichung (27) nicht streng gilt, d. h. der daraus berechnete Wert $D_2'$ ist nicht genau gleich der Luftschichtdicke. Wie schon Wiener bemerkt hat (a. a. O.), geht nämlich ein Teil des Lichtes durch die AgJ-Schicht hindurch, wird an der Grenze 4 (AgJ—Glas) reflektiert und bedingt dadurch, daß er sich dem an Grenze 3 (Luft—AgJ reflektierten Lichte überlagert, eine Verschiebung der Inter-

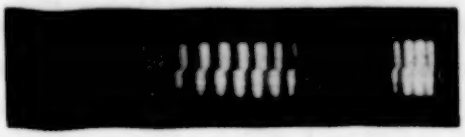


Fig. 7.

ferenzstreifen, deren Betrag Wiener auch schon berechnet hat[2]). Das Interferenzminimum befindet sich tatsächlich bei einer Wellenlänge, die sich ergibt aus der Gleichung

$$\frac{2 D_2}{\lambda'} + \frac{\delta}{2\pi} = n, \tag{28}$$

wenn $D_2$ der wirkliche Wert der Luftschichtdicke ist, dabei ist $\delta$ eine Größe, die berechnet werden kann auf Grund der Gleichung

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sin \varphi}{\cos \varphi - k}, \tag{29}$$

worin $\varphi = \frac{4 \pi d}{\lambda''}$, wenn $\lambda''$ die Wellenlänge des Interferenzminimums im AgJ ist, und $k = \frac{a_3}{a_4}$ das Verhältnis der Amplituden des an der Grenze 3 bzw. 4 reflektierten Lichtes bedeutet. Es ist also nötig, erst auf Grund der Gleichung (27) einen Näherungswert $D_2'$ für $D_2$ zu berechnen, und auf Grund des so gefundenen Näherungswertes von $d$ den Winkel $\varphi$. Damit kann man dann den genauen Wert von $D_2$ und also auch von $d$ erhalten. Diese Korrektion macht, wie ebenfalls schon Wiener bemerkt hat, bei großen Schichtdicken so wenig aus, daß man sie ohne weiteres vernachlässigen kann. Bei Dicken von weniger als 150 m$\mu$ dagegen kann sie unter Umständen ziemlich erheblich sein, was meines Wissens

[1]) Vgl. C. Schell, Ann. d. Phys. **35**, 711 ff., 1911.
[2]) A. a. O. S. 661.

noch nicht beachtet worden ist. Zur Berechnung der Korrektion wurde eine Tabelle der Werte $\frac{57{,}3 \cdot 4\pi}{\lambda''} = \frac{720\,n}{\lambda'}$ angefertigt, wobei der Brechungsquotient $n$ des AgJ der Tabelle von Wernicke[1]) entnommen wurde. Mit Hilfe dieser Tabelle konnte auf Grund einer einzigen Einstellung des Rechenschiebers der zu allen beobachteten Interferenzstreifen gehörige Wert von $\varphi$, und zwar in Graden abgelesen werden. In einer zweiten Tabelle waren die Werte von $\frac{\delta}{2\pi}$ in Abhängigkeit von $\varphi$ enthalten; $k$ wurde berechnet aus dem Verhältnis des Reflexionsvermögens und dieses auf Grund der Fresnelschen Formeln für senkrechte Inzidenz, wobei noch zu berücksichtigen war, daß der die Grenze 4 treffende Strahl durch die teilweise Reflexion an Grenze 3 schon geschwächt war und beim zweiten Durchgang noch einmal geschwächt wird. Der Wert von $k$ schwankte zwischen 2,2 und 2,6. Die Absorption im AgJ konnte für Wellenlängen von mehr als 440 m$\mu$ ohne jedes Bedenken vernachlässigt werden, bei kleineren Wellen steigt die Absorpsion dann sehr rasch an[2]), so daß für Wellenlängen unter 427 m$\mu$ die Absorption bereits so groß ist, daß für diese Wellenlängen die Korrektion schon nicht mehr in Frage kommt, außer für Schichten von weniger als 30 m$\mu$ Dicke. Infolge der großen Absorption der ultravioletten Strahlen konnte, soviel ich sehe, auch Schell (a. a. O.) bei seinen Dickenmessungen die Korrektion vernachlässigen. Das Produkt von $\frac{-\delta}{2\pi}$ mit dem zugehörigen $\lambda'$ liefert dann das Korrektionsglied $\varepsilon$, welches zu $n\lambda'$ addiert werden muß, um den genauen Wert von $D_2$ zu erhalten. Es sah also die Berechnung der Dicke der AgJ-Schicht etwa so aus, wie in folgender Tabelle angegeben. In dieser Tabelle sind die Wellenlängen $\lambda$ und $\lambda'$ in Å.-E., die Längen $D_1$, $D_2'$, $D_2$, $d$ und $\varepsilon$ in m$\mu$, $\varphi$ in Graden und $\delta$ in 1000 fachem Bogenmaß angegeben.

Daß die Werte $2d = 2D_1 - 2D_2$ besser untereinander übereinstimmten als die Werte $2D_1$ bzw. $2D_2$ für sich, kam bei verschiedenen Dickenmessungen vor. Die Bestimmung des Nullpunktes der Dispersionskurve war nicht immer ganz exakt möglich; infolgedessen tritt ein systematischer Fehler in den Werten von $D_1$ und $D_2$ auf, der bei der Bildung der Differenz $D_1 - D_2$ herausfällt.

---

[1]) Ann. d. Phys., Erg.-Bd. 8, 73, 1878.
[2]) Vgl. Schell, a. a. O. S. 724.

| $n$ | $\lambda$ | $2D_1 = n\lambda$ | $\lambda'$ | $2D_2' = n\lambda'$ | $\varphi$ | $-\frac{\delta}{2\pi}$ | $\varepsilon$ | $2D_2$ | $2d$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 32 000 | | | | | | | |
| 75 | 4296 | + 229 | — | 31 900 | — | — | — | 31 900 | — |
| 74 | 4353 | 213 | 4323 | + 90 | 424 | 55 | 24 | + 114 | 201 |
| 73 | 4413 | 215 | 4382 | 89 | 403 | 62 | 27 | 116 | 201 |
| 72 | 4473 | 207 | 4442 | 82 | 386 | 50 | 22 | 104 | 203 |
| 71 | 4536 | 206 | 4506 | 90 | 374 | 29 | 13 | 103 | 203 |
| 70 | 4600 | 200 | 4570 | 90 | 363 | 6 | 3 | 93 | 207 |
| 69 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 68 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 67 | — | — | 4779 | 119 | 335 | — 47 | — 22 | 97 | — |
| 66 | 4880 | 208 | 4851 | 117 | 328 | — 56 | — 27 | 90 | 218 |
| 65 | 4953 | 213 | 4928 | 132 | 321 | — 63 | — 31 | 101 | 212 |
| 64 | 5033 | 211 | 5004 | 126 | 315 | — 65 | — 33 | 93 | 218 |
| 63 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 62 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 61 | 5278 | 196 | 5250 | 125 | 298 | — 69 | — 36 | 89 | 207 |
| 60 | 5365 | 190 | 5338 | 128 | 288 | — 69 | — 37 | 91 | 199 |
| 59 | 5456 | 190 | 5248 | 125 | 282 | — 67 | — 37 | 88 | 202 |
| 58 | 5550 | 190 | 5521 | 122 | 276 | — 65 | — 36 | 86 | 194 |
| 57 | 5649 | 200 | 5620 | 134 | 271 | — 62 | — 35 | 99 | 201 |
| 56 | — | — | 5721 | 137 | 265 | — 59 | — 34 | 103 | — |
| | — | 32 204 | — | 32 013 | — | — | — | 31 999 | 205 [1] |
| | — | 1 301 | — | 5 355 | — | — | — | 984 | 617 [2] |
| | — | 2,7 | — | 5,1 | — | — | — | 2,3 | 2,0 [3] |
| | — | 10 | — | 19 | — | — | — | 8 | 7 [4] |

Die Fehler waren vielfach größer als in diesem Beispiel, da nicht alle Photographien gleichmäßig scharf waren. Aber nur bei ganz schlechten Aufnahmen, die übrigens für die Ermittlung der freien Weglänge nicht verwendet wurden, betrug der mittlere Fehler des Resultats mehr als 40 Å.-E. Diese Genauigkeit war möglich dadurch, daß ich, wie schon Schell[5]), das Spektrum mit den Interferenzstreifen photographierte. Meine Messungen sind allerdings nicht so genau wie die von Schell, da ich nur ein Prisma von kleiner Dispersion zur Verfügung hatte. Auf einer Platte vom Format $4^1/_2 . 6$ cm hatte ich das ganze Spektralgebiet von 4000 bis 7000 Å.-E. Da die Dispersion im roten Spektrum besonders klein war, begnügte ich mich mit der Anwendung von orthochromatischen Platten (Jahrs's orthochromatische Sigurd-fotoplatte), die bis 5800 Å.-E. empfindlich waren. Die Platten waren für bestimmte Teile des grünen Spektrums wenig empfindlich, daher konnten bei einigen Interferenz-

[1]) Mittelwert.
[2]) Fehlerquadratsumme.
[3]) Fehler des Mittelwerts.
[4]) Mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittelwert.
[5]) A. a. O. S. 720.

aufnahmen die betreffenden Wellenlängen nicht gemessen werden. Außerdem konnte auf einige Minima nicht scharf eingestellt werden, weil die Linien, die als Normalen für die Wellenlängenmessung dienten, störend wirkten. Aus diesen Gründen fehlen auch in der angeführten Tabelle die Minima einiger Interferenzstreifen. Die Dispersionskurve des Prismas gestattete die Bestimmung der Wellenlängen auf 1 bis 2 Å.-E. genau, entsprechend einem Ablesungsfehler von 0,01 bis 0,03 mm bei der Ausmessung der Platten. Das hatte einen Fehler von einigen $m\mu$ bei der Berechnung der Dicke aus einem einzelnen Interferenzstreifen zur Folge je nach der Ordnungszahl. Am besten waren die Messungen bei Ordnungszahlen zwischen 50 und 70.

Angewandt wurde für die Dickenmessung das Abbesche Mikrospektroskop mit der dazu passenden, nach den Angaben von Herrn Prof. Born konstruierten Kammer, wie sie näher beschrieben sind in den Druckschriften Mikro 125 bzw. Mikro 388 der Zeisswerke. Es genügt daher, hinsichtlich der Beschreibung derselben, auf diese Druckschriften zu verweisen. Nur der Strahlengang sei zur Erläuterung hier angegeben (Fig. 6). Das von einer im Brennpunkt einer Linse befindlichen Bogenlampe kommende parallele Licht wird durch einen Vertikalilluminator auf die zu messende Schicht geworfen. Im Bildpunkt des Objektivs befindet sich ein Spalt, welcher es gestattet, einen hinreichend kleinen Bereich der zu messenden Schicht auszublenden (bis herunter zu 0,01 mm im Quadrat). Tatsächlich wurde aber der Spalt immer weiter genommen, um genügende Lichtstärke zu erhalten. Auch so betrug die Belichtungszeit 20 bis 30 Minuten, was, wie oben erwähnt, bei den dickeren AgJ-Schichten sehr leicht eine Trübung herbeiführte. Über dem auf Unendlich eingestellten Okular befand sich dann das geradsichtige Prisma und das abbildende Linsensystem.

Als Normalen für die Wellenlängenmessung dienten die in der Fig. 7 sichtbaren Cu- und Zn-Linien eines Messingbogens, der nach der Aufnahme mit kontinuierlichem Licht an die Stelle des Kohlebogens gesetzt wurde, sowie die Banden des Kohlebogens, die zwischen 4150 und 4220 Å.-E. liegen.

Ergebnisse. Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle enthalten: Die erste Kolonne enthält die Nummer der Versuche, die zweite die vor der Kühlung mit flüssiger Luft (vgl. S. 91) gemessenen Drucke $p$ in $10^{-3}$ mm Hg, die dritte die bei Kühlung mit flüssiger Luft gemessenen Drucke $p'$. Dann folgen die doppelten Dicken der gemessenen AgJ-Schichten $d_1$, $d_2$, $d_3$ in den Entfernungen $z_1 = 22$ bzw. $z_2 = 32$,

$z_3 = 42$ mm von der Blende, dann die Angaben über die Gesamtschwächung der Strahlintensität und schließlich die daraus berechnete Schwächung durch Zusammenstöße mit Stickstoffmolekülen: $1 : x_2 : x_3$, wenn wir zur Abkürzung setzen

$$x_z = \frac{d_1}{d_z} \cdot \frac{d_{z_0}}{d_{10}}, \tag{30}$$

so daß

$$\lambda = \frac{z_x - z_1}{2{,}30 \log^{10} x_z}, \tag{31}$$

vgl. Gleichung (24).

| Nr. | $p$ | $p'$ | $2d_1 : 2d_2 : 2d_3$ | $1 : \frac{d_1}{d_2} : \frac{d_1}{d_3}$ | $1 : x_2 : x_3$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 0,14 | 0,02 | 496 : 232 : 129 | 1 : 2,14 : 3,84 | — |
| 4 | 0,16 | 0,02 | 656 : 313 : 177 | 1 : 2,09 : 3,71 | — |
| 3 | 1,4 | 1,2 | 459 : 197 : 93 | 1 : 2,34 : 4,92 | 1 : 1,11 : 1,30 |
| 5 | 3,2 | 3,0 | 684 : 254 : 102 | 1 : 2,70 : 6,70 | 1 : 1,38 : 1,77 |
| 2 | 4,0 | 3,7 | 197 : 61 | 1 : 3,34 | 1 : 1,53 |
| 6 | 7,0 | 6,7 | 205 : 46 | 1 : 4,46 | 1 : 2,10 |

Die Schwächung fand also beim höchsten Vakuum im Verhältnis $1 : 2{,}12 : 3{,}78$ statt. Wäre sie genau proportional dem Quadrat der Entfernung gewesen, so hätten die Zahlen lauten müssen $22^2 : 32^2 : 42^2 = 1 : 2{,}12 : 3{,}65$. Warum die Niederschlagsdicke auf dem obersten Plättchen geringer sein mußte als die aus dem quadratischen Abnahmegesetz berechnete, wurde schon oben erwähnt (S. 89).

In der nun folgenden Tabelle sind angegeben die Briggschen Logarithmen von $x_z$; die daraus auf Grund der Gleichung (31) berechneten „mittleren freien Weglängen“ in Zentimetern; die Produkte $p$ bzw. $p'$, wobei $p$ und $p'$ in $10^{-3}$ mm Hg gerechnet sind, und schließlich die auf Grund der Gleichung

$$d\lambda = \lambda \frac{dx_z}{x_z} \cdot \frac{1}{2{,}30 \log^{10} x_z}, \tag{32}$$

die sich aus Gleichung (31) durch Differentiation ergibt, berechneten wahrscheinlichen Fehler des Wertes von $p\lambda$. Dabei wurde der wahrscheinliche Fehler von $x_z$ zu $4^1/_2$ Proz. angenommen. Der größtmögliche Fehler von $x_z$ kann allerdings unter ungünstigen Umständen bis zu 10 Proz. betragen, denn die Druckmessung ist mit einer Unsicherheit von 2 bis 3 Proz. behaftet, die Gleichheit der Bestrahlungszeit mit einer Unsicherheit von 3 Proz. und die Dickenmessung mit einer Unsicherheit von 1

bis 4 Proz., je nach der Dicke der Schicht, da der absolute Fehler bei der Dickenmessung ziemlich unabhängig von der Schichtdicke ist.

| $x$ | 2 | 3 | 2 | 3 | 2 | 2 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\log^{10} x_x$ . . . . | 0,045 | 0,114 | 0,140 | 0,248 | 0,185 | 0,322 |
| $\lambda$ . . . . . | 9,4 | 7,4 | 3,03 | 3,41 | 2,34 | 1,35 |
| $p$ . . . . . | 1,4 | 1,4 | 3,2 | 3,2 | 4,0 | 7,0 |
| $p\lambda$ . . . . . | 13,2 | 10,4 | 9,7 | 10,9 | 9,4 | 9,45 [1] |
| $p'\lambda$ . . . . . | 11,3 | 8,9 | 9,1 | 10,2 | 8,7 | 9,1 [2] |
| | 5,9 | 1,8 | 1,4 | 0,9 | 1,0 | 0,63 [3] |
| | 3 | 3 | 5 | 5 | 2 | 6 [4] |

Da die Unsicherheit der Ergebnisse des Versuches Nr. 3 sehr groß ist, wurden diese Werte bei der Bildung des Mittelwertes nicht mit berücksichtigt. Je nachdem, ob man die vor der Kühlung mit flüssiger Luft gemessenen Drucke oder die nachher gemessenen als die richtigen ansieht, ergibt sich der Mittelwert $p\lambda = 0{,}0098$ oder $p'\lambda = 0{,}0093$, wenn $p$ und $p'$ in Millimetern Hg und $\lambda$ in Zentimetern gemessen werden [5].

Der Wert des in der Gleichung (25) vorkommenden Ausdrucks $\sqrt{1 + \frac{\mu T'}{\mu' T}}$ beträgt

$$\sqrt{1 + \frac{108 \cdot 350}{28 \cdot 1350}} = \sqrt{2{,}00} = 1{,}41.$$

$T'$ wurde gemessen, indem ein gewöhnliches Thermometer in das Quarzrohr auf den Messingapparat gestellt wurde. Die Temperatur an dieser Stelle betrug, wenn das Quarzrohr nicht mit fester Kohlensäure gekühlt wurde, etwa 90° C; wurde mit fester Kohlensäure gekühlt, betrug sie etwa 60° C. Ich nehme für den mittleren Teil der Apparatur bei Kühlung mit fester Kohlensäure eine Temperatur $T'$ von etwa 80° C an. $T$ wurde,

[1] Im Mittel 9,77.
[2] Im Mittel 9,3.
[3] Wahrscheinlicher Fehler von $p\lambda$.
[4] Nummer des Versuchs.
[5] Wenn die auf S. 83 erwähnte Fehlerquelle (Ungültigkeit des Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes) erheblich wäre, so müßte mit zunehmendem Drucke der Wert $x$ des Produktes $p\lambda$ zunehmen, ebenso mit der Entfernung $z$ von der Blende. Beides ist aber nicht in merklichem Maße der Fall.

wie oben (S. 87) erwähnt, mit einem Thermoelement gemessen. Es ist also nach Gleichung (25)

$$\sigma^2 = \frac{1}{0{,}0093} \cdot \frac{10^{-16}}{3{,}56\,\pi\,1{,}41} = \frac{1}{0{,}0093} \cdot \frac{10^{-16}}{15{,}7} = 6{,}8 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2$$

bzw.

$$\sigma^2 = \frac{1}{0{,}0098} \cdot \frac{10^{-16}}{15{,}7} = 6{,}5 \cdot 10^{-16}\,\text{cm}^2.$$

Demnach $\sigma = 2{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm bzw. $\sigma = 2{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm.

Im Mittel also

$$\sigma = 2{,}58 \text{ Å.-E.}$$

Da gemäß der Tabelle auf S. 100 das Produkt $p\lambda$ auf 10 Proz. sicher ist, so dürfte $\sigma$ auf etwa 5 Proz. sicher sein.

Nimmt man für den Radius des Stickstoffmoleküls den Wert $1{,}55 \cdot 10^{-8}$ cm an[1]), so ergibt sich für den Radius des Silberatoms der Wert $1{,}0 \cdot 10^{-8}$ cm. Dieser Wert ist auffallend klein, wenn man ihn mit den für das einwertige Silberion gefundenen vergleicht, wie sie sich finden in dem Bericht von Herzfeld über die Größe der Moleküle, Atome und Ionen im Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik **19**, 293, 1922. Von den dort angeführten Werten ist nur der aus der Ionenbeweglichkeit nach Born berechnete (0,57 Å.-E.) und der aus der Ionisierungsspannung berechnete (0,95 Å.-E.) kleiner; alle anderen sind erheblich größer (bis zu 1,78 Å.-E.). Da aber keine anderen Methoden zur Bestimmung der Radien ungeladener Metallatome bekannt sind, muß diese Unstimmigkeit vorläufig in Kauf genommen werden. Ich kann keine Fehlerquelle sehen, die in meinen Versuchen einen zu kleinen Wert von $\sigma$ oder, was dasselbe ist, einen zu großen Wert von $p\lambda$ vortäuschen würde. Die in meiner Versuchsanordnung vorkommenden Fehlerquellen, vor allen Dingen der Umstand, daß ich mit strömendem Gase arbeitete, würden vielmehr die Drucke zu niedrig, also $\sigma$ zu groß erscheinen lassen.

Die einzige Fehlerquelle, die eine zu große freie Weglänge vortäuschen könnte, ist die in der Anmerkung auf S. 83 erwähnte. In der Anmerkung 5 auf Seite 100 wurde aber dargelegt, daß diese Fehlerquelle nicht von erheblichem Einfluß sein kann.

Zusammenfassung. Es wurde gezeigt, daß sich das Abbesche Mikrospektroskop mit der dazu passenden Kammer (Druckschriften Mikro 125 bzw. 388 der Zeisswerke) gut eignen für Dickenmessungen nach der Wienerschen Methode. Nur muß man dabei die früher in der Regel

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., 1923, S. 122.

vernachlässigte Verschiebung der Interferenzstreifen infolge der Überlagerung des an der Grenzfläche AgJ-Glas reflektierten Lichtes berücksichtigen.

Auf Grund von derartigen Dickenmessungen wurde dann die freie Weglänge von ungeladenen Silberatomen untersucht und festgestellt, daß das Produkt aus Druck und „mittlerer freier Weglänge" innerhalb der Fehlergrenzen bei Drucken von $1 - 7 \cdot 10^{-3}$ mm Hg konstant ist.

Aus dem Werte dieses Produktes wurde dann der Radius des ungeladenen Silberatoms berechnet und dafür der Wert 1,0 Å.-E. gefunden.

---

Zum Schluß möchte ich es nicht unterlassen, Herrn Prof. Born für die Anregung zu dieser Arbeit und die Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch bin ich unseren Institutsmechanikern, den Herren Schrader und Mennecke, für die Sorgfalt bei der Ausführung des etwas komplizierten Messingapparates zu Dank verpflichtet.

# Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen.

Von **Z. Gyulai**, zurzeit in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 9. März 1925.)

**1. Es wird die spektrale Verteilung der lichtelektrischen Leitung in Steinsalz, das mit Röntgenlicht verfärbt ist, bezogen auf absorbierte Lichtenergie, bestimmt. 2. Die Ausbeute steigt durch das ganze Absorptionsband hindurch proportional mit der Wellenlänge. Damit ist der quantenhafte Charakter dieser Lichtabsorption erwiesen. 3. Absolute Messungen zeigen, daß erst auf 10000 Quanten eine Elementarladung gemessen wird. Daraus wird geschlossen, daß die vom Licht getrennten Ladungen im Mittel nur einen Weg von $^1/_{3000}$ mm zurücklegen. Dieser Wert erhöht sich unter der Annahme, daß nicht bei jedem Absorptionsvorgang ein Elektron wirklich frei wird.**

§ 1. Gudden und Pohl haben gezeigt, daß für die Elektronen, die man im lichtelektrischen Primärstrom beobachtet, das „Quantenäquivalent" erfüllt ist: jeder einzelne Planck'sche Energiebetrag $h\nu$ liefert wirklich ein Elektron. Denn die Zahl der Elektronen pro Einheit absorbierter Lichtenergie steigt proportional zur Lichtwellenlänge, und der Proportionalitätsfaktor ergibt sich richtig zu $1/hc$.

Die Messungen von Gudden und Pohl waren am Diamanten und am Zinksulfid ausgeführt. Beide gehören zur Gruppe der Kristalle, in der die lichtelektrische Leitung an einen hohen optischen Brechungsindex geknüpft ist, und zwar findet sich die lichtelektrische Leitung im langwelligen Teile des Absorptionsgebiets, in dem Bereich, in dem der optische Absorptionskoeffizient von unmeßbar kleinen Werten bis zu etwa $1\ \mathrm{mm}^{-1}$ ansteigt.

Neben der genannten Gruppe lichtelektrisch leitender Kristalle gibt es noch eine zweite: In ihr finden sich Kristalle mit niedrigem optischen Brechungsindex, und die lichtelektrische Leitung tritt erst auf, nachdem die Kristalle einer geeigneten Vorbehandlung unterworfen worden sind. Als solche kommt vor allem die Einwirkung von Röntgen- und Korpuskularstrahlen in Frage. Diese Strahlen rufen eine mehr oder minder deutliche Färbung hervor, die nicht dem Gitter als solchem angehört. Die lichtelektrische Leitung findet gerade in dem Spektralgebiet statt, in dem die Träger dieser Verfärbung absorbieren. Das hat Röntgen für den Fall des mit Röntgenlicht gelb verfärbten NaCl gezeigt.

Das Bild der spektralen Verteilung der lichtelektrischen Leitung, bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie, ist im NaCl sehr selektiv. Ich habe es kürzlich unter Benutzung der von Gudden und Pohl eingeführten Methode ausgemessen und eine Kurve gefunden, die weitgehend dem beim selektiven Photoeffekt beobachteten Typus gleicht [Kurve *e* in Fig. 1] [1]).

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es nun, die Bestimmung der spektralen Verteilung auf gleiche absorbierte Lichtenergie auszudehnen, um zu prüfen, ob auch beim NaCl, diesem typischen Vertreter der zweiten der beiden Kristallgruppen, das Quantenäquivalent erfüllt ist. Im NaCl durchlaufen, wie Gudden und Pohl mehrfach ausgeführt haben, die Elektronen nur einen Weg $x$, der einen kleinen Bruchteil der Kristalldicke $d$ darstellt. Infolgedessen wird jedes Elektron nur mit dem Bruchteil $x/d$ seiner Ladung gezählt. Daher kann man höchstens erwarten, daß die Zahl der Elektronen pro Einheit absorbierter Lichtenergie proportional mit der Wellenlänge ansteigt. Man kann aber nicht mit einer Übereinstimmung des Proportionalitätsfaktors mit $1/hc$ rechnen, wie sie beim Diamanten und beim ZnS gefunden wurde, in denen die Elektronen verlustlos die Elektroden erreichen.

Nun findet sich in der Literatur eine Angabe, die die ganze Frage als negativ entschieden erscheinen läßt. P. Pringsheim [2]) berichtet, daß nach mündlicher Mitteilung von A. Joffé die Zahl der Elektronen pro Einheit absorbierter Lichtenergie längs des Spektrums durch eine zur Abszisse parallele Gerade dargestellt wird. Das würde bedeuten, daß die auf gleiche auffallende Lichtenergie bezogene Kurve der lichtelektrischen Leitung genau mit der optischen Absorptionskurve zusammenfällt, daß die erstere also nichts weiter darstellt als eine elektrische Ausmessung des optischen Absorptionsspektrums.

In der Tat ist die Übereinstimmung beider Kurven, der elektrischen wie der optischen, eine sehr weitgehende. Wir nehmen das Ergebnis unserer Arbeit vorweg: In Fig. 1 ist *a* die Kurve der optischen Absorption, *e* die der lichtelektrischen Leitung. *a* gibt den Betrag der absorbierten Lichtenergie, *e* die Zahl der Elektronen, beide bezogen auf ein und dieselbe auffallende Lichtenergie [3]). Man sieht, daß die Kurve der optischen

---

[1]) Z. Gyulai, ZS. f. Phys. **31**, 296, 1925.

[2]) P. Pringsheim, Lichtelektrische Wirkung und Photolumineszenz, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **1**, 343, 1922. Berlin, Verlag Jul. Springer.

[3]) Die zum Wellenlängengebiet 460—546 gehörigen Meßpunkte sind in der Fig. 1 der Übersichtlichkeit halber fortgelassen und in der Fig. 3 dargestellt.

Absorption wenig aber deutlich in Richtung kleinerer Wellenlängen verschoben ist und im Ultravioletten auch weniger rasch abfällt. Derartig geringfügige Unterschiede mußten sich aber dem Nachweis entziehen, solange die elektrische Kurve ohne das Verfahren untersucht wurde, durch das es Gudden und Pohl gelungen ist, die lichtelektrischen Ströme unabhängig von der Vorgeschichte zu reproduzieren.

Die Division der in den Kurven *a* und *e* dargestellten Zahlen gibt die Zahl der Elektronen pro Einheit absorbierter Lichtenergie („die Ausbeute") als Funktion der Wellenlänge. Fig. 2 gibt das Ergebnis: Eine zwanglose Darstellung durch eine Gerade, die durch den Nullpunkt des Spektrums hindurchgeht. Es gilt in der Tat $N = \text{const}\,\lambda$. Die Konstante ergibt sich zu rund $0{,}00014/hc$.

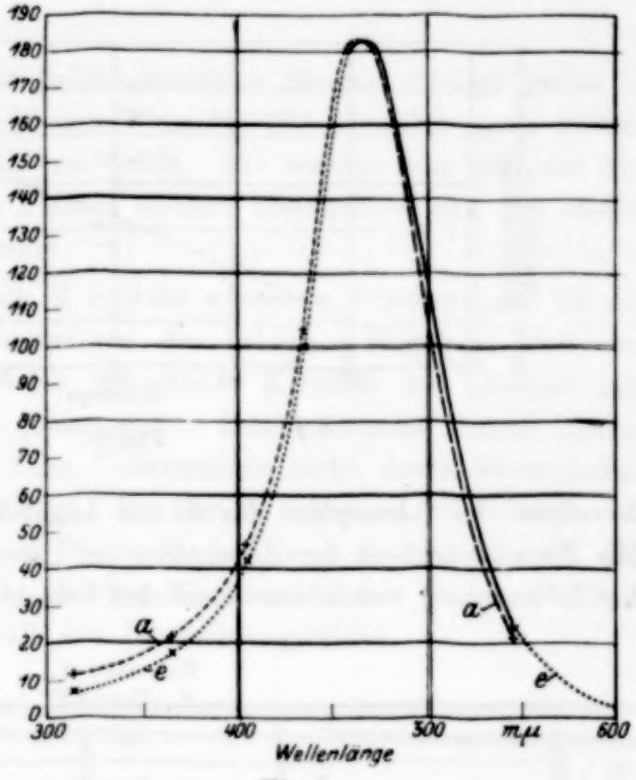



Fig. 1.

a) absorbierte Lichtmenge,
b) im lichtelektrischen Primärstrom beobachtete Elektrizitätsmenge

} beide bezogen auf gleiche auffallende Lichtenergie.

Die folgenden Paragraphen geben die experimentellen Einzelheiten.

§ 2. Die Absorptionskurve (*a* in Fig. 1) wurde mit lichtelektrischer Photometrie nach Elster und Geitel bestimmt. Es kam eine K-Zelle aus Uviolglas zur Verwendung. Der lichtelektrische Strom wurde mit einem Einfadenelektrometer nach dem Aufladeverfahren gemessen. Als Lichtquelle diente eine Quarz-Hg-Lampe. Die spektrale Zerlegung geschah mit einem Doppelmonochromator mit verschiebbarem Mittelspalt. Es standen Glas und Quarzprismen zur Verfügung.

Die NaCl-Kristalle waren wasserklare Stücke aus Staßfurt. Es waren quadratische Platten von rund 3 cm Kantenlänge und 12 bis 25 mm Dicke. Sie waren mit 8600 R (Röntgeneinheiten der Physikalisch-

Technischen Reichsanstalt in Berlin) bei 200 Kilovolt Röhrenspannung hell bernsteinfarben verfärbt worden [1]).

Zur Ausschaltung der Lichtschwächung durch oberflächliche Reflexion wurden stets Differenzmessungen gegen einen unverfärbten Kristall gleicher Dicke ausgeführt. Ein Schlitten erlaubte die rasche Auswechslung der Kristalle. Die Kristalle wurden vor jeder einzelnen Absorptionsmeßreihe mit Diamantine und Alkohol auf Seide frisch poliert.

Vor jeder Messung wurde ferner durch ultrarote Bestrahlung der ursprüngliche Zustand des Kristalls wiederhergestellt; über die merkliche

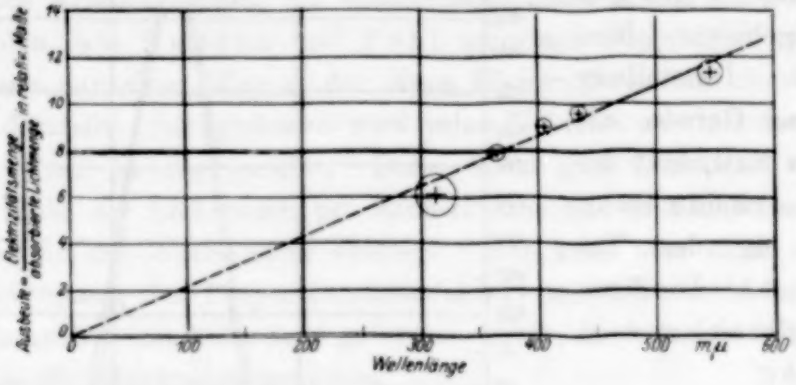



Fig. 2.

Abnahme der Absorption für blaues Licht bei längerer Blaubelichtung (die Verschiedenheit der Absorption im „erregten“ und im „unerregten“ NaCl-Phosphor) werde ich demnächst berichten.

Tabelle 1.

| | I | | | | II | | | | III | | | | IV |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Absorptionskonstante $\alpha$, in $10^{-3}$ mm$^{-1}$ | | | | In einer 5 mm dicken Schicht absorbierte Prozente der auffallenden Strahlung $(1-e^{-\alpha d})$ | | | | Dasselbe für eine Wellenlänge zur Deckung gebracht | | | | Mittelwert aus III |
| Kristallnummer | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| 313 | 3,3 | 2,7 | 2,1 | 2,2 | 1,65 | 1,35 | 1,05 | 1,1 | 12,6 | 11,8 | 10,3 | 10,9 | 11,3 |
| 365 | 6,1 | 5,1 | 4,3 | 4,45 | 3,0 | 2,5 | 2,15 | 2,22 | 23,0 | 22,0 | 20,6 | 21,7 | 21,9 |
| 405 | 12,8 | 11,4 | 10,0 | 9,9 | 6,0 | 5,5 | 4,84 | 4,78 | 46,3 | 48,0 | 47,0 | 46,9 | 46,7 |
| 436 | 29,5 | 25,6 | 22,6 | 22,7 | 13,6 | 12 | 10,8 | 10,7 | 105,0 | 105 | 105 | 105 | 105 |
| 546 | 5,5 | 5,0 | 4,3 | 4,4 | 2,7 | 2,5 | 2,1 | 2,2 | 20,9 | 22,0 | 20,4 | 21,5 | 21,2 |

[1]) Diese Bestrahlung ist von Herrn Dr. Karl Frik, Leiter des Werner-Siemens-Instituts für Röntgenforschung, ausgeführt worden. Ihm sei hierfür verbindlichst gedankt.

Die Tabelle 1 enthält in den Spalten I und II Absolutwerte für die Hg-Linien. Sie zeigen, daß der Absorptionskoeffizient von Kristall zu Kristall verschieden ist. Doch handelt es sich nur um Unterschiede im Grade der Verfärbung, keineswegs um solche der spektralen Verteilung[1]). Um das zu beweisen, sind in der Spalte III die Zahlen der Spalte II durchweg so umgerechnet, daß sie für eine Wellenlänge den gleichen Wert annehmen. Spalte IV gibt dann die Mittelwerte von Spalte III. Die Abweichungen der Einzelwerte vom Mittel übersteigen nirgends die Beobachtungsfehler. Die Zahlen der Spalte IV sind als + in Kurve *a* der Fig. 1 eingezeichnet.

§ 3. Die Messung der lichtelektrischen Ströme erfolgte genau in der kürzlich von mir beschriebenen Weise[2]). Die Kristalle waren kistenförmige Stücke von 2 . 5 . 10 mm Größe. Sie wurden von den zur Absorptionsmessung benutzten Platten seitlich abgespalten und mit diesen Platten gleichlautend numeriert.

Die Spalte I der Tabelle 2 enthält wiederum Absolutwerte für die Hg-Linien. Die Zahlen bestätigen das bekannte Ergebnis, daß verschiedene, für das Auge gleich aussehende Kristalle bei gleicher auffallender Lichtenergie nicht genau gleiche lichtelektrische Ströme liefern. Doch entstehen auch hier diese Unterschiede nicht durch Verschiedenheiten der spektralen Verteilung. Um das zu beweisen, sind die Zahlen der Spalte I der Tabelle 2 in Spalte II durchweg so umgerechnet, daß sie für eine Wellenlänge den gleichen Wert annehmen. Dann verbleiben keine Abweichungen außerhalb der Beobachtungsfehler.

Tabelle 2.

| | I | | | | | | II | | | | | | III |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Elektrizitätsmenge pro Einheit auffallender Lichtenergie in Vielfachen von $10^{-6}$ Coul./cal | | | | | | Dasselbe, aber für eine Wellenlänge (436) zur Deckung gebracht | | | | | | Mittelwert aus II |
| Kristallnummer | 3a | 2a | 1a | 3b | 1b | 4a | 3a | 2a | 1a | 3b | 1b | 4a | |
| 313 | 2,1 | 1,5 | 1,7 | 1,3 | 1,4 | 1,8 | 6,8 | 6,5 | 7,8 | 6,7 | 7,3 | 6,2 | 6,9 |
| 365 | 5,4 | 3,9 | 4,2 | 3,2 | 3,3 | 4,7 | 17,6 | 16,8 | 18,3 | 16,8 | 17,4 | 16,2 | 17,2 |
| 405 | 12,7 | 9,4 | — | — | 8,3 | 11,4 | 41,4 | 44 | — | — | 43,7 | 39,4 | 42,1 |
| 436 | 30,7 | 23,2 | 23 | 19 | 19 | 29 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 546 | 6,7 | 5,3 | 5,4 | 5 | 4,2 | 7,9 | 21,8 | 22,9 | 23,5 | 26,3 | 22,1 | 27,2 | 24 |

[1]) Es wurden allerdings nur solche Kristalle untersucht, die etwa gleiche Schärfe des Absorptionsbandes zeigten.

[2]) l. c.

Die Mittelwerte dieser Zahlen (Spalte III) sind mit × der Kurve *e* in Fig. 1 zugrunde gelegt.

Die Punkte der Fig. 2 sind dadurch gewonnen, daß die Zahlen der Spalte III in Tabelle 2 durch die Zahlen der Spalte IV der Tabelle 1 dividiert wurden. Wenn auch die fünf Punkte nicht genau auf einer Geraden durch den Wellenlängen-Nullpunkt liegen, so ist solch linearer Zusammenhang zwischen Ausbeute und Wellenlänge doch zweifellos die zwangloseste Darstellung der Beobachtungen. Dies ist um so mehr der Fall, als die verhältnismäßig größte Abweichung gerade bei 313 $m\mu$ gefunden wurde, bei welcher Wellenlänge sowohl Absorption wie Elektrizitätsmenge ohnehin schon an der Grenze der Meßbarkeit lagen.

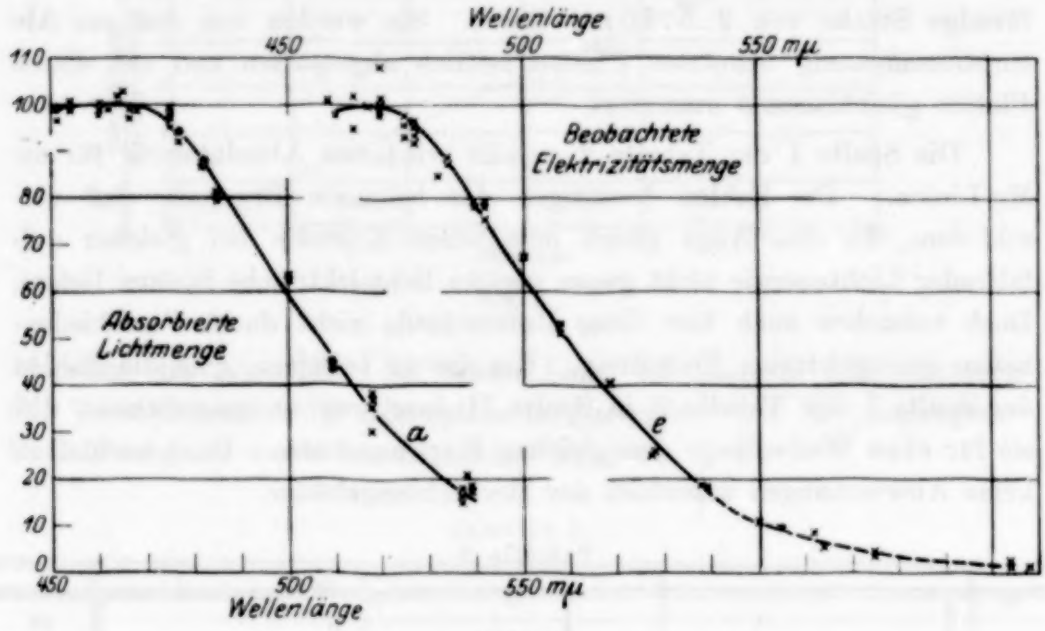



Fig. 3.

Wesentlich gestützt werden die an den Hg-Linien gewonnenen Ergebnisse noch durch Messungen im kontinuierlichen Spektrum zwischen 450 und 550 $m\mu$. Ausdehnung auf kleinere Wellenlängen verbot sich wegen der zu kleinen Energie der benutzten 100kerzigen Wolframspiraldrahtlampe, bei größeren Wellenlängen wird Absorption und Elektrizitätsmenge zu klein.

Es wurde besonders darauf geachtet, die benutzten Spektralbereiche so schmal zu halten, daß bei der Absorptionsmessung durch die sehr selektive spektrale Empfindlichkeitsverteilung der K-Zelle keine Fehler entstanden.

Fig. 3a gibt die Ergebnisse der Absorptionsmessungen, Fig. 3b die beobachteten Elektrizitätsmengen in relativem Maße, beide bezogen auf die Einheit auffallender Lichtenergie. Die Messungen sind an den gleichen Kristallstücken wie in Tabelle 1 und 2 ausgeführt und die Verschiedenheiten der Absolutwerte in entsprechender Weise wie oben ausgeschaltet. Auch hier liegen die Absorptionswerte durchweg und deutlich gegenüber den Elektrizitätswerten nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Die ausgezogenen Kurven der Fig. 3 sind unter Annahme genauer Proportionalität von Ausbeute und Wellenlänge (ausgezogener Teil der Geraden in Fig. 2) berechnet und passen sich den Meßpunkten in vorzüglicher Weise an.

Danach ist sicheres Ergebnis eine durch das ganze Absorptionsband hin mit wachsender Wellenlänge zunehmende, und zwar offenbar der Wellenlänge proportionale Ausbeute. Damit ist erwiesen, daß auch in der durch Röntgenlicht hervorgerufenen selektiven Lichtabsorption des NaCl quantenhafte Absorption statthat, wie sie Gudden und Pohl bei Diamant und Zinkblende im Gebiet schwacher Absorption sichergestellt haben.

§ 4. Wir haben bisher nur Relativwerte der Ausbeute betrachtet. Absolutwerte erhält man aus zusammengehörigen Wertepaaren der Spalte I der Tabelle 2 und Spalte II der Tabelle 1. Wir geben in Tabelle 3 einige derartige absolute Werte für die Wellenlänge 365 $m\mu$.

Tabelle 3.

| | I | II | III | IV |
|---|---|---|---|---|
| Kristall Nr. | Coul. pro cal auffallender Lichtenergie . $10^6$ | Von der auffallenden Energie werden absorbiert Proz. | Coul. pro cal absorbierter Lichtenergie (aus I und II) | Daraus ergibt sich für die Konstante der Gleichung $N = \text{const}\ \lambda$ |
| 1a | 4,2 | 3,0 | $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ Coul./Cal | $1{,}15 \cdot 10^{-4} \left(\frac{1}{hc}\right)$ |
| 1b | 3,3 | 3,0 | 1,1 | 0,90 „ |
| 2a | 3,9 | 2,5 | 1,56 | 1,28 „ |
| 3a | 5,4 | 2,2 | 2,45 | 2,01 „ |
| 3b | 3,2 | 2,2 | 1,45 | 1,19 „ |
| 4a | 4,7 | 2,2 | 2,13 | 1,66 „ |
| | | | | Mittel $1{,}36 \cdot 10^{-4} \left(\frac{1}{hc}\right)$ |

Man sieht, daß unter individuellen Schwankungen, erst auf rund 10000 absorbierte Quanten ein Elektron zur Beobachtung kommt. Wollen wir die Ursache davon nur darin sehen, daß der mittlere Verschiebungsweg der vom Licht getrennten Ladungen klein gegen die Kristalldicke

(bei unseren Versuchen rund 2 mm) ist, so berechnet sich für die Länge dieser Verschiebungswege unter unseren Versuchsbedingungen etwa $^1/_{3000}$ mm. Nun arbeiteten wir bei einer Feldstärke von rund 2000 Volt/cm, und Frum[1]) konnte zeigen, daß noch bis mindestens 70000 Volt/cm die Proportionalität zwischen Elektrizitätsmenge und Feldstärke erhalten bleibt. Liegt die kleine Ausbeute nur an der Kleinheit der Verschiebungswege, so müssen diese proportional der Feldstärke wachsen, damit man die Geltung des „Ohmschen Gesetzes" versteht. Eine Sättigung wäre dann erst bei mehreren Millionen Volt/cm zu erwarten, wenn die Verschiebungswege die Größe der Kristalldicke erreicht haben. Derartige Feldstärken sind im Kristall unerreichbar. Andererseits könnnte die kleine Ausbeute zum Teil auch ihren Grund darin haben, daß nicht jeder Absorptionsvorgang auch ein freies Elektron liefert. Dann ließe sich der Einfluß der Feldstärke ebenso deuten, wie es Gudden und Pohl bei den Kristallen der ersten Gruppe annehmen: Mit steigender Spannung können immer mehr lichtelektrisch ausgelöste Elektronen den Auslösungsort auch verlassen.

Bei dieser zweiten Auffassung läßt sich über eine etwaige Sättigungsfeldstärke noch gar nichts aussagen; man würde andererseits annehmen können, daß der mittlere Verschiebungsweg unabhängig von der Feldstärke ausschließlich durch Kristallinhomogenitäten bestimmt ist.

Vorerst können wir jedoch schließen, daß bei etwa 2000 Volt/cm die mittleren Verschiebungswege der Ladungen im natürlichen Steinsalz größer oder gleich etwa $^1/_{3000}$ mm und nach anderen Versuchen[2]) klein gegen 1 mm sind.

Zusammenfassung unter der Überschrift.

Göttingen, I. Physikalisches Institut der Universität, März 1925.

---

[1]) Erscheint demnächst.

[2]) J. Bingel, ZS. f. Phys. **21**, 229, 1924; B. Gudden und R. Pohl, ebenda **31**, 637, 1925.

# Über den Grundterm des Neonspektrums.

Von S. Goudsmit in Leiden.

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Es wird wahrscheinlich gemacht, daß der Grundterm des Neonspektrums einfach ist und die Quantenzahlen $k = 2$ und $J = \frac{1}{2}$ trägt.

1. Die Messungen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen von Neon von G. Hertz[1]) haben gezeigt, daß das Neonspektrum als Grundterm einen optisch noch unbekannten, tiefliegenden Term oder eine Termgruppe bei ungefähr $174\,000\,\mathrm{cm}^{-1}$ hat. Weitere Terme zwischen diesem Grundterm und den optisch bekannten Termen gibt es nach diesen Versuchen nicht.

2. Die Intensitätsmessungen im Neonspektrum von H. B. Dorgelo[2]) machen es sehr wahrscheinlich, daß die optisch bekannten $p$-Terme nicht mit dem Grundterm kombinieren. Er schließt hieraus, daß dieser Grundterm ein $p$-Term sein wird, oder vielleicht eine $p$-Termgruppe.

3. Dieses Ergebnis[3]) folgt auch aus der Landéschen Deutung[4]) des Neonspektrums als eines Spektrums zweiter Stufe. Nach Landé muß der Atomrest des angeregten Neons eine unvollständige Elektronengruppe mit $k = 2$ enthalten. Das unangeregte Neonatom hat nur vollständige Elektronengruppen, deshalb muß das emittierende Elektron aus einer Gruppe mit $k = 2$ stammen und ist der Grundterm des Neonspektrums ein $p$-Term.

4. Wäre nun dieser $p$-Grundterm des Neons, und also auch der des Natriumions, mehrfach, so würde das Natriumspektrum sich auf diesen verschiedenen metastabilen Zuständen aufbauen können. Das Natriumspektrum würde dann ähnliche Termverschiebungen zeigen, wie sie im Neonspektrum vorkommen (weil das Neonion einen Dublett-$p$-Term als Grundzustand hat) und wie man sie nach Landé in den Spektren der vierten Gruppe des periodischen Systems zu erwarten hat. Das Natriumspektrum zeigt uns also, daß das Neonatom neben einem einfachen Grundzustand keine weiteren metastabilen Zustände in der Nähe dieses Grundzustands hat.

---

[1]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

[2]) H. B. Dorgelo, Physica, April 1925. M. Born (Atommechanik, Fußnoten, S. 213 u. 219) kommt zu diesem Schluß auf Grund der Bohrschen Überlegungen über den Aufbau der Elektronenschalen.

[3]) S. Goudsmit, Physica, März 1925.

[4]) Back-Landé, Zeemaneffekt und Multiplettstruktur, § 12.

5. Die Versuche von K. W. Meissner[1]) zeigten, daß die ersten Terme der $s_3$- und $s_5$-Termfolgen des Neonspektrums langlebigen, die $s_2$- und $s_4$-Terme kurzlebigen Zuständen entsprechen. Man sieht hieraus, daß die Terme $s_2$ und $s_4$ wohl, die Terme $s_3$ und $s_5$ nicht mit dem Grundterm kombinieren. Es zeigt sich auch hieraus wieder, daß der Grundterm ein $p$-Term sein wird, weil sonst alle vier $s$-Terme metastabil sein müßten. Nach Landé tragen die Terme $s_2$ und $s_4$ die Quantenzahl $J = 1\frac{1}{2}$, während $s_3$ $J = \frac{1}{2}$ und $s_5$ $J = 2\frac{1}{2}$ hat. Der Grundterm muß also $J = \frac{1}{2}$ haben, damit nach den bekannten Auswahlregeln für $J$ die Kombinationen mit $s_3$ und $s_5$ verboten, die mit $s_2$ und $s_4$ erlaubt sind. Daß für den Grundterm nur $J = \frac{1}{2}$ in Betracht kommt, macht es auch wieder wahrscheinlich, daß dieser Term einfach ist.

6. Der gefundene Wert $J = \frac{1}{2}$ ist auch im Einklang mit dem Verzweigungsprinzip von Landé und Heisenberg[2]). Wenn der Grundzustand eines Elementes die Quantenzahl $J$ hat, so hat nach Landé das folgende Element die Rumpfquantenzahlen $R = J + \frac{1}{2}$ und $R = J - \frac{1}{2}$, wobei eventuell Null ausgeschlossen wird. In unserem Falle erwartet man also, daß das Natriumspektrum nur $R = 1$ haben wird, was auch tatsächlich der Fall ist.

7. Der Wert $J = \frac{1}{2}$ ist schließlich auch noch im Einklang mit dem Diamagnetismus des Neons, weil ein Zustand mit $J = \frac{1}{2}$ sich in einem Magnetfeld nur senkrecht zur Feldrichtung einstellt.

Leiden, Instituut voor theoretische Natuurkunde, 6. März 1925.

---

[1]) K. W. Meissner, Paschen-Festschrift, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.
[2]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.

# On the Electrical Conductivity of Heated Gas.

By **R. N. Ghosh** in Allahabad.

(Eingegangen am 2. Februar 1925.)

Saha[1]) has pointed out that a mass of gas at ordinary temperatures does not show any electrical conductivity. „For instance, mercury vapour even at a very high temperature was a good insulator, even better than air under the same conditions." The reason of this non-conductivity is that mercury has a high ionisation potential, viz. 10,4 volts. Alkali metals like Cesium, Potassium, etc. have low ionisation potentials and they show conducting power even at 750° C. Experiments and calculation by Mr. B. T. Barnes[2]) also lend a support to Saha's ionisation theory. Saha remarked[3]) that Drude-Thompson theory of conductivity might be applicable to such an ionised mass of gas but his calculation did not lead to any successful result. The present paper is an attempt to extend the Drude-Thompson theory and apply Saha's ionisation formula for calculating the specific conductivity of the heated gas.

Drude-Thompson Theory. This theory contemplates that conduction of electricity is due to the presence of free electrons which move about in the same manner as gaseous particles. In the present case of an ionised mass of gas we have in addition to the electrons the positively charged atoms equal in number to the electrons (first step ionisation), when the ionisation is due to heat. The according to Drude-Thompson theory the conductivity

$$\sigma = \frac{n_1 e^2}{6kT}(\lambda_1 u_1 + \lambda_2 u_2 + \cdots) \qquad (1)$$

$n_1$ number of electron or positively charged atoms

$e$ the electronic charge

$\lambda_1 \lambda_2$ mean free paths, $u_1$ and $u_2$ the velocities.

$k$ the Boltzmann constant and $T$ the absolute temperature. Applying the dynamical theory of collision the following formula was obtained by Saha

$$\sigma = \frac{2\pi e^2}{\sqrt{3mkT}} \frac{1}{A^2} x, \qquad (2)$$

[1]) Journ. of the Dept. of Science Cal. Univ. **4**.

[2]) Phys. Rev. (2) **23**, 178, 1924.

[3]) Phil. Mag. (6) **46**, 534, 1923.

where $m$ is the mass of electron and $A$ the radius of the atom and $x$ the fraction the ionised. Now $x$ can be calculated from Sahas ionisation formula

$$\left.\begin{aligned} \frac{x^2 P}{1-x^2} &= \frac{2\pi m^{3/2} k^{5/2} T^{5/2} e^{-\frac{v}{kT}}}{h^3}, \\ P &= n(1+x)kT, \\ \frac{x^2}{1-x} &= \left(\frac{2\pi m k T}{h^2}\right)^{3/2} \frac{1}{n} e^{-\frac{v}{kT}}, \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

$n$ total number of atoms.

Combining (2) and (3) $\sigma$ is found to be proportional to $\frac{1}{\sqrt{n}}$ which is quite inconsistent with facts. Hence Saha concluded that the ordinary idea of the elastic collision could not be applied to such a mass of ionised gas; the mean free path must be calculated from the free life of the electron, which is to be evaluated in other ways than from collision hypothesis.

Free Life of an Electron. Einstein has pointed out that whenever an atom is excited from a normal[1]) state to another of higher energy there are two different means by which it goes back to the normal condition. (1) The atom can part with its energy by colliding with an electron or a non-excited atom. That such a type of transference of energy takes place has been amply verified by Franck[2]) and others. (2) The transition to the normal state by emission of radiation. This type of transition takes place under two conditions. A. The excited atom spontaneously part with its energy by radiation, B. the atom is influenced by surrounding radiation to part with its energy. Einstein's negative Einstrahlung which has been rendered into English by Milne as stimulated emission. Further the experiments of Wien[3]), Dempster[4]) and Wood[5]) have shown that the transition from the excited condition to the normal state takes place after a short interval $T$ which they have measured and found to be of the order of $10^{-8}$ seconds. In the case of an ionised mass of gas where the equilibrium is dynamical some atoms are being ionised others equal in number at any particular instant are being neutralised by capture of electrons, the interval of ionised con-

[1]) Phys. ZS. **18**, 121, 1917.
[2]) Ebend. **11**, 155, 1922.
[3]) Ann. d. Phys. **70**, 1, Jan. 1923.
[4]) Astrophys. Journ. **57**, 193, Jan. 1923.
[5]) Proc. Roy. Soc. **99**, 362, 1921.

dition will be the free life of an electron. Similarly the interval in the normal condition will be the normal life of the neutral atom. Let us denote the normal life by $\tau'$ and ionised life by $\tau$. From Einstein's theory it is evident that the life $\tau$ depends upon the manner in which the transition from the ionised to neutral state takes place.

In the present case of ionised gas at low pressure the first type of transition is less probable and few. In the second type of transition the life of an ionised atom which becomes neutralised by the spontaneous emission of radiation is different from that of an ionised atom which is influenced by the surrounding radiation to become neutral. In the case of a heated mass of gas at about 700° C and low pressures the mutual influence of radiation is negligible, for even at this temperature the *D* lines are not emitted. Hence the life of an ionised atom or the free life of an electron is solely determined by the uninfluenced life $\tau$. Planck and Ladenburg[1]) have determined this life from classical theory by considering the rate of absorption of energy by Hertzian oscillator

$$\tau = \frac{3mc}{8\pi^2 e^2 \nu^2}, \tag{4}$$

where $\nu = \frac{ex}{h}$, $x$-ionisation potential. It would be observed here that the uninfluenced life of an ionised and excited atom is independent of temperature and depends only upon the ionisation potential or the energy level. We observe that the greater the value of $x$ the shorter is the life, that is the higher quantum states are very unstable. When the pressure increases the number of ionised atoms coming back to neutral condition spontaneously becomes small, since collisions become frequent and then the life in the excited state or in ionised state is greatly changed. When the temperature rises and emission lines are obtained then again the number of atoms returning spontaneously to the normal state becomes small. So in determining the life of an electron or the life in the excited state these considerations must not be overlocked.

Coming back to our problem of determining the conductivity of a heated mass of gas at low pressure, when no emission lines are obtained, we assume that the life of an electron is determined by $\tau$ and therefore $\lambda$ the mean free path is given by

$$\lambda_1 = u_1 \tau \tag{4a}$$

$$\sigma = 2{,}7 \cdot 10^{17} e^{-\frac{x \cdot 10^5}{17{,}2\,T}} T^{3/4} \sqrt{n}\, \nu^{-2}. \tag{5}$$

[1]) Die Naturwissenschaften **11**, 587, 1923, 6. Juli, Heft 27.

Table 1. Cesium I. P., 3,87 Volts.

| Temperature abs. | $\sigma$ Reciproçal Ohms |
|---|---|
| 700 | $1{,}46 \cdot 10^{-8}$ |
| 900 | $1{,}95 \cdot 10^{-5}$ |
| 1050 | $7{,}0 \cdot 10^{-4}$ |
| 1250 | $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ |
| 2000 | $3{,}1 \cdot 10^{1}$ |

Table 1 shows the variation of specific conductivity with temperature at the same concentration per cc ($5 \cdot 10^{14}$ atoms per cc) which is equivalent to a pressure of $6{,}7 \cdot 10^{-8} T$ atmospheres). The formula (5) shows that the conductivity varies as the square root of the number of atoms per cc and depends solely upon the ionisation potential in the case when ionisation is due to heat. Wilson's[1]) semi-empirical formula runs a follows:

$$\frac{kc}{c^2 - 1} = b + ac,$$

where $k$ is the concentration and $c$ is the conductivity, $a$ and $b$ are constants. For large conductivity $c = \sqrt{ak}$, when $b$ is small, showing that the conductivity is proportional to the square root of the concentration. Wilson and others have verified the formula with flames in which salt solution is sprayed. Rigorous application of (5) requires the heating of a mass of the gas at low pressures which should be of such a material that the thermionic emission of electrons is small.

Calculation of the numerical magnitude of $\tau$ and $\tau'$ in reversing layers.

Einstein's formula for the black body radiation of frequency $\nu$ is

$$I_\nu = \frac{q_2}{q_1} \cdot \frac{A_{2 \to 1}}{B_{1 \to 2}} \cdot \frac{1}{\left(e^{-\frac{x_1 - x_2}{kT}} - 1\right)},$$

where $A_{2 \to 1}$ and $B_{1 \to 2}$ are the probabilities of transition from the state 2 of greater energy to the state 1 of less energy by spontaneous emission of $x_2 - x_1$ volts and from the state 1 to the state 2 by the absorption of intensity $I_\nu$, $q_2 q_1$ are statistical weights nearly equal to unity. Applying Wien's law $I_\nu$ must be of the form $\nu^3 f\left(\frac{\nu}{T}\right)$. Hence Einstein deduces

$$x_1 - x_2 = h\nu$$

and

$$\frac{A_{2 \to 1}}{B_{1 \to 2}} = \frac{2h\nu^3}{c^2}. \qquad (6)$$

[1]) Astrophys. Journ. **57**, 27, 1923.

Combining (4) and (7) we obtain

$$B_{\rightarrow 2} = \frac{4\pi^2 e^2 c}{m \nu_{1 \rightarrow 2} h}$$

and $\tau'$ the life in the normal state is given by

$$\tau' = \frac{m \nu_{1 \rightarrow 2} h}{4\pi^2 e^2 c I_\nu} \tag{7}$$

in all unifrom temperature enclosure for isotropic radiation $\nu$. Substituting the value for $I_\nu$ we obtain for $\tau'$

$$\tau' = \frac{mc}{4\pi^2 e^2 \nu^2} (e^{-\frac{h\nu}{kT}} - 1). \tag{8}$$

In the reversing layer of the sun the calcium atoms are fully ionised. Milne[1]) obtains for $\tau'$ in the case of $\lambda$ 3950 from astro-physical data

$$\tau' = 4{,}5 \,.\, 10^{-5} \text{ secs.}$$

and for the same line

$$\tau = \nu \,.\, 5{,}4 \,.\, 10^{-8} \text{ secs,}$$

where $\nu$ as the fraction denoting the ratio of the intensity of the absorption line to that of the continuous spectrum at that place. Taking $\nu = 0{,}11$ from experimental data he finds

$$\tau = 0{,}6 \,.\, 10^{-8} \text{ secs}$$

while from (4) we obtain

$$\tau = 0{,}4 \,.\, 10^{-8} \text{ secs.}$$

This is the free life in the excited state. The agreement between these two values shows that the life of the excited atom is influenced to a small extent in the reversing layer by collison. The slight difference may be attributed to the effect of radiation.

When an atom is in the ionised state its life is determined by (4), then $\tau'$ the life in the neutral state can be obtained from Einstein's relation (7). But this does not agree with facts, for instance in the reversing layer of the sun it is well known that Barium[2]) is more completely ionised than Sodium though both of them have approximately the same ionised potential. A combination of (4) and (7) will lead to the same value for $\tau'$ upon which the magnitude of cumulative ionisation depends. Further we are confronted with a physical difficulty in the application of (7) since the electron lost becomes a separate system and it is very doubtful whether the free life of an electron or an ionised atom can be calculated from (7).

Conductivity of Stellar Material. According to the ideas that have been developed here it is presumed that the free life of an

[1]) Monthly Notices Royal Soc. **84**, 354, 1924.
[2]) Astrophys. Journ, **60**, 354, 1921.

electron inside a star where the temperature and pressure are high can not be evaluated from (4). The stellar material must be highly conducting just like a metallic conductor on account of the presence of a large number of electrons since ionisation may extend to the innermost rings. Neglecting the niceties that have been lately developed by Eddington, we shall assume a simple formula[1]) for the free life of an electron

$$\tau = \frac{2{,}7\,R}{mHackT^3}. \qquad (9)$$

Hence from (1) taking $n_1 = \frac{\varphi}{mH}$ per cc

$$\sigma = \frac{\varphi}{mH} \cdot \frac{e^2}{2m_e} \cdot \frac{2{,}7\,R}{ackT^3},$$

where $\varphi$ is the density, $m$ is the average molecular weight, $H$ the mass of hydrogen atom, $K$ the absorption coefficient of the stellar material. Assuming Eddington's value for $\varphi$

$$\varphi = \frac{am\beta}{3R(1-\beta)} T^3$$

we obtain finally $\sigma$

$$\sigma = 2{,}5 \,.\, 10^9 \frac{\beta}{K(1-\beta)}$$

reciprocal Ohms

$$\beta = \frac{3{,}9 \,.\, 10^{-5} \,.\, LK}{M}$$

$L$ total radiation of a star, $M$ mass. For sun magnitude $+ 5{,}1^M$

$$L = 5{,}5 \,.\, 10^{33} \text{ ergs. per sec}$$
$$M = 2{,}91 \,.\, 10^{33} \text{ grms. } K = 23$$
$$1 - \beta = 0{,}174$$
$$\sigma = 4{,}8 \,.\, 10^8$$

reciprocal Ohms. For Copper

$$\sigma = 1{,}6 \,.\, 10^6$$

reciprocal Ohm. Hence we find that the stellar material is about 100 times as much conducting as copper. But it is thought that the stellar material is much mere conducting. Our low value is due to the rough manner of finding the number of atoms per cc.

The author begs to record his deep thanks to Professor M. N. Saha, D. Sc., for his interest and help in this investigation.

University of Allahabad, Department of Physics, Allahabad, India.

[1]) Astrophys. Journ. **48**, 205, Nov. 1918.

# Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln.

Von **Hans Blumer** in Bern (Schweiz).

(Vorläufige Mitteilung.)

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Februar 1925.)

Zum ersten Male wird auf Grund der exakten Formeln von Mie die Intensität des an dielektrischen Kugeln nach allen Richtungen zerstreuten Lichtes, für Kugeldurchmesser, die von etwa $0{,}032\,\lambda$ bis $3{,}2\,\lambda$ variieren und für Brechungsexponenten von 1,25 bis $\infty$, genau berechnet und graphisch dargestellt.

Über die Intensität und Polarisation des an kleinen Kügelchen zerstreuten Lichtes bestehen zahlreiche Arbeiten[1]), die stets mit gewissen Annäherungen rechnen. Eine exakte Behandlung des Problems wurde zuerst von Mie[2]), dann auch von Bromwich[3]) und in etwas anderem Zusammenhang ebenfalls von Debye[4]) aufgestellt; aber die sehr komplizierten Rechnungen wurden bisher nur für Fälle, bei denen die Kugeln sehr klein waren[5]), durchgeführt.

Die nachfolgenden Berechnungen geben die Resultate für ein wesentlich erweitertes Gebiet, für dielektrische Kugeln mit verschiedenen Brechungsexponenten, deren Durchmesser bis zur drei- bis vierfachen Wellenlänge des Lichtes anwachsen. Mie[6]) erhält für die Intensitäten des diffus zerstreuten Lichtes, wenn die Intensität des einfallenden unpolarisierten Lichtes gleich der Einheit gesetzt wird, die folgenden Formeln:

$$J_{\mathrm{I}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty{}_\nu\left\{\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\left[\nu\pi_\nu - (1-v^2)\pi'_\nu\right]\right\}\right|^2,$$

$$J_{\mathrm{II}} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2}\left|\sum_1^\infty{}_\nu\left\{\frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)}\left[\nu\pi_\nu - (1-v^2)\pi'_\nu\right] + \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}\pi_\nu\right\}\right|^2.$$

---

[1]) Lord Rayleigh, Phil. Mag. **47**, 375, 1899; **36**, 365, 1918. W. Moebius, Abh. d. math.-nat. Kl. d. sächs. Ges. d. Wiss. **30**, Nr. 2, 1907. R. Mecke, Ann. d. Phys. **62**, 623, 1920; **65**, 275, 1921. J. Rosenberg, Ann. d. Phys. **68**, 414, 1922. Fr. Mierdel, Beiträge z. Phys. der fr. Atm. **8**, 95, 1919.

[2]) G. Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[3]) J. J. Bromwich, Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. (A) **220**, 175, 1920.

[4]) P. Debye, Der Lichtdruck auf Kugeln. Diss. München 1908. P. Debye, Math. Ann. **67**, 540, 1909.

[5]) M. Schirmann, Ann. d. Phys. **59**, 493, 1919; Meteorol. ZS. **32**, 11, 1920. R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 29, 1925; **62**, 331, 1920. W. Shoulejkin, Phil. Mag. **48**, 315, 1924.

[6]) l. c. S. 410 und S. 427.

Hier ist: $J_\mathrm{I}$ die Intensität der Strahlung, deren Schwingungsrichtung senkrecht zur Visionsebene (Richtung des Strahles und Visionsradius) steht, und

$J_\mathrm{II}$ die Intensität des in der Visionsebene schwingenden Strahles.

$\gamma = arc\cos v$ ist derjenige Winkel, den der zerstreute Strahl, dessen Intensitäten $J_\mathrm{I}$ und $J_\mathrm{II}$ sind, mit der Richtung des einfallenden bildet.

Setzen wir

$$J_\mathrm{I} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_1 \quad \text{und} \quad J_\mathrm{II} = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 r^2} i_2,$$

so ist

$i_1 + i_2$ die Gesamtstrahlung in Abhängigkeit der Richtung $\gamma$,

$i_1 - i_2$ der Überschuß des polarisierten Lichtes über das unpolarisierte und

$\frac{i_1 - i_2}{i_1 + i_2} = P$ der prozentuale Gehalt an polarisiertem Licht.

Die Kugelfunktionen $\pi_\nu$ und deren Ableitungen $\pi'_\nu$ wurden für die verschiedenen $\gamma$ bis zu einem laufenden Index $\nu = 16$ auf 6 Stellen genau berechnet, ebenso die komplexen Koeffizienten $a_\nu$ und $p_\nu$ bis zu einem laufenden Index $\nu = 14$ als Funktionen der Größen:

$$\alpha = \frac{2\pi\varrho}{\lambda}; \qquad \beta = m\alpha,$$

wo $\varrho$ = Durchmesser der Kugel, $m$ = Brechungsexponent derselben und $\lambda$ = Wellenlänge des Lichtes ist.

Es sei ferner noch

$$\mathfrak{a}_\nu = \frac{a_\nu}{\nu(\nu+1)} \quad \text{und} \quad \mathfrak{p}_\nu = \frac{p_\nu}{\nu(\nu+1)}.$$

Es wurden bei den nachstehenden Resultaten folgende Brechungsexponenten der Kügelchen angenommen:

I. $m = 1{,}25$ (Teilchen aus Eis bei tiefer Temperatur),

II. $m = 1{,}333$ (Tropfen aus Wasserdampf in Luft oder Oel in Wasser),

III. $m = 1{,}5$ (Kügelchen aus gewissen Krongläsern oder Alaunen),

IV. $m = \infty$ (vollkommen dielektrische undurchsichtige Kugeln).

Mit diesen Annahmen von $m$ und $\alpha$ gelangt man zur folgenden Tabelle, die gestattet, für jede Lichtwellenlänge den dazu gehörigen Teilchendurchmesser $2\varrho = \frac{\lambda}{\pi}\alpha$ anzugeben.

| $a$ $\lambda$ | 400 | 425 | 450 | 475 | 500 | 525 | 550 | 575 | 600 | 625 | 650 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 1273,2 | 1352,8 | 1432,4 | 1512,0 | 1591,6 | 1671,1 | 1750,7 | 1830,3 | 1909,9 | 1989,4 | 2069,0 |
| 8 | 1018,6 | 1082,2 | 1145,9 | 1209,6 | 1273,2 | 1336,9 | 1400,6 | 1464,2 | 1527,9 | 1591,6 | 1655,2 |
| 5 | 636,6 | 676,4 | 716,2 | 756,0 | 795,8 | 835,6 | 875,3 | 915,1 | 954,9 | 994,7 | 1034,5 |
| 4 | 509,3 | 541,1 | 573,0 | 604,8 | 636,6 | 668,4 | 700,3 | 732,1 | 763,9 | 795,8 | 827,6 |
| 3 | 382,0 | 405,8 | 429,7 | 453,6 | 477,5 | 501,3 | 525,2 | 549,1 | 573,0 | 596,8 | 620,7 |
| 1,6 | 203,7 | 216,4 | 229,2 | 241,9 | 254,6 | 267,4 | 280,1 | 292,8 | 305,6 | 318,3 | 331,0 |
| 1,5 | 191,0 | 202,9 | 214,9 | 226,8 | 238,7 | 250,7 | 262,6 | 274,5 | 286,5 | 298,4 | 310,4 |
| 1 | 127,3 | 135,3 | 143,2 | 151,2 | 159,2 | 167,1 | 175,1 | 183,0 | 191,0 | 198,9 | 206,9 |
| 0,8 | 101,9 | 108,2 | 114,6 | 121,0 | 127,3 | 133,7 | 140,1 | 146,4 | 152,8 | 159,2 | 165,5 |
| 0,5 | 63,7 | 67,6 | 71,6 | 75,6 | 79,6 | 83,6 | 87,5 | 91,5 | 95,5 | 99,5 | 103,4 |
| 0,4 | 50,9 | 54,1 | 57,3 | 60,5 | 63,7 | 66,8 | 70,0 | 73,2 | 76,4 | 79,6 | 82,8 |
| 0,1 | 12,7 | 13,5 | 14,3 | 15,1 | 15,9 | 16,7 | 17,5 | 18,3 | 19,1 | 19,9 | 20,7 |

Teilchendurchmesser in $m\mu$.

Zur besseren Veranschaulichung der Tabellen wurden für die Intensitäten der beiden Komponenten des polarisierten Lichtes $i_1$ und $i_2$ die graphischen Darstellungen in Polarkoordinaten konstruiert, die allerdings

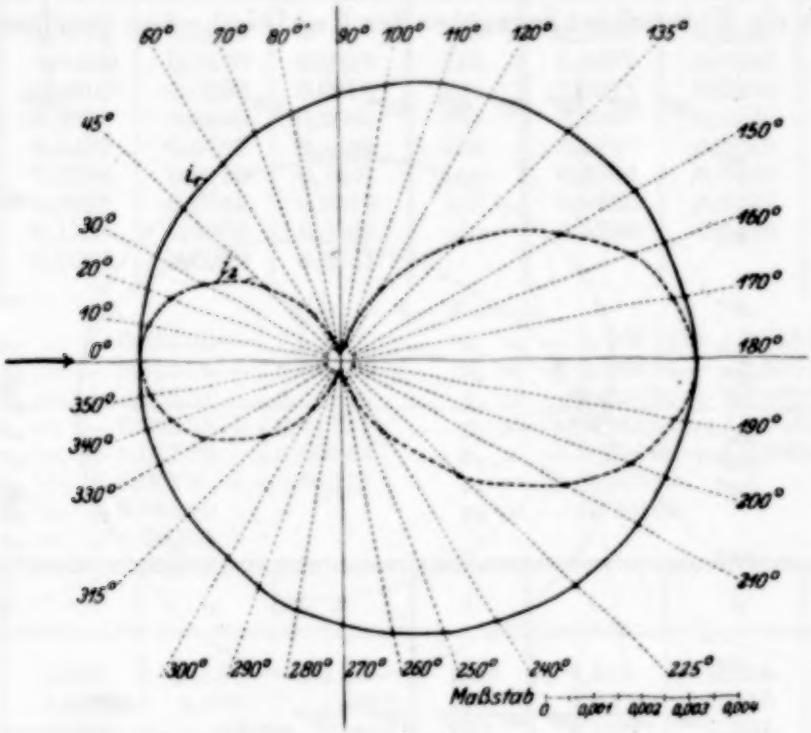



Fig. 1. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $a = 0{,}8$, $m = 1{,}25$.

in verschiedenen Maßstäben aufgezeichnet sind. Am Schlusse von zwei Serien wurde noch eine Kurve der prozentualen Polarisation des Lichtes beigefügt.

## I. Serie. $m = 1{,}25$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $\alpha =$ | 0,4 | 0,8 | 1,6 | 4 | 8 |
| entsprechend | $\beta =$ | 0,5 | 1 | 2 | 5 | 10. |

### 1. $\alpha = 0{,}4$, $\beta = 0{,}5$.

$a_1 = +0{,}009\,974 - i\,0{,}000\,068$ $\quad p_1 = -0{,}000\,190 + i\,0{,}000\,0004$

$a_2 = -0{,}000\,051$ $\quad p_2 = +0{,}000\,002$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,000 093 | 0,000 093 | 0 | 100° | 0,000 100 | 0,000 003 | 0,9417 |
| 10 | 0,000 093 | 0,000 090 | 0,0164 | 110 | 0,000 102 | 0,000 012 | 0,7895 |
| 20 | 0,000 093 | 0,000 082 | 0,0629 | 120 | 0,000 103 | 0,000 026 | 0,5969 |
| 30 | 0,000 094 | 0,000 070 | 0,1463 | 135 | 0,000 104 | 0,000 052 | 0,3333 |
| 45 | 0,000 094 | 0,000 047 | 0,3333 | 150 | 0,000 105 | 0,000 080 | 0,1351 |
| 60 | 0,000 096 | 0,000 024 | 0,6000 | 160 | 0,000 106 | 0,000 094 | 0,0600 |
| 70 | 0,000 097 | 0,000 011 | 0,7963 | 170 | 0,000 107 | 0,000 103 | 0,0190 |
| 80 | 0,000 097 | 0,000 003 | 0,9400 | 180 | 0,000 107 | 0,000 107 | 0 |
| 90 | 0,000 099 | 0,000 000 | 1,0000 | | | | |

Die Intensität der Strahlung ist nahezu symmetrisch; dennoch ergibt sich ein Unterschied gegenüber der Rayleighschen Strahlung, indem

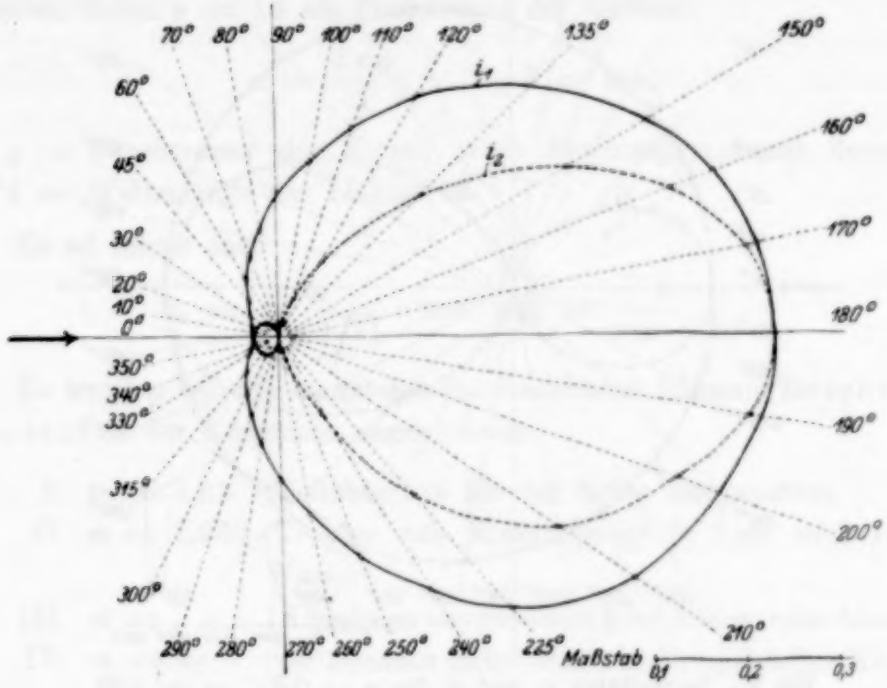



Fig. 2. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 1.6$, $m = 1{,}25$.

die Intensität in Richtung des fortschreitenden Strahles bereits etwas größer ist, als in entgegengesetzter.

2. $\alpha = 0{,}8 \quad \beta = 1.$

$a_1 = +0{,}075\,622 - i\,0{,}003\,822, \quad p_1 = -0{,}005\,696 + i\,0{,}000\,022$
$a_2 = -0{,}001\,557 = i\,0{,}000\,002, \quad p_2 = +0{,}000\,059$
$a_3 = +0{,}000\,019 \quad p_3 = -0{,}000\,001$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,004 31 | 0,004 31 | 0 | $100^0$ | 0,005 98 | 0,000 21 | 0,9321 |
| 10 | 0,004 33 | 0,004 19 | 0,0164 | 110 | 0,006 26 | 0,000 78 | 0,7784 |
| 20 | 0,004 39 | 0,003 86 | 0,0642 | 120 | 0,006 53 | 0,001 70 | 0,5869 |
| 30 | 0,004 48 | 0,003 33 | 0,1472 | 135 | 0,006 90 | 0,003 52 | 0,3244 |
| 45 | 0,004 68 | 0,002 29 | 0,3429 | 150 | 0,007 20 | 0,005 44 | 0,1392 |
| 60 | 0,004 97 | 0,001 19 | 0,6136 | 160 | 0,007 34 | 0,006 51 | 0,0599 |
| 70 | 0,005 19 | 0,000 56 | 0,8052 | 170 | 0,007 43 | 0,007 21 | 0,0150 |
| 80 | 0,005 44 | 0,000 14 | 0,9498 | 180 | 0,007 46 | 0,007 46 | 0 |
| 90 | 0,005 70 | 0,000 00 | 1,0000 | | | | |

3. $\alpha = 1{,}6, \quad \beta = 2.$

$a_1 = +0{,}396\,79 - i\,0{,}113\,56 \quad p_1 = -0{,}165\,13 + i\,0{,}018\,40$
$a_2 = -0{,}040\,85 + i\,0{,}002\,01 \quad p_2 = +0{,}00\,656 - i\,0{,}000\,05$
$a_3 = +0{,}002\,02 - i\,0{,}000\,01 \quad p_3 = -0{,}000\,19$
$a_4 = -0{,}000\,06$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,0274 | 0,0274 | 0 | $100^0$ | 0,1946 | 0,0147 | 0,8595 |
| 10 | 0,0282 | 0,0270 | 0,0217 | 110 | 0,2431 | 0,0444 | 0,6911 |
| 20 | 0,0310 | 0,0260 | 0,0877 | 120 | 0,2971 | 0,0958 | 0,5123 |
| 30 | 0,0360 | 0,0240 | 0,2000 | 135 | 0,3820 | 0,2140 | 0,2819 |
| 45 | 0,0487 | 0,0187 | 0,4451 | 150 | 0,4596 | 0,3605 | 0,1208 |
| 60 | 0,0703 | 0,0105 | 0,7401 | 160 | 0,4998 | 0,4497 | 0,0528 |
| 70 | 0,0912 | 0,0044 | 0,9079 | 170 | 0,5256 | 0,5122 | 0,0129 |
| 80 | 0,1185 | 0,0003 | 0,9949 | 180 | 0,5346 | 0,5346 | 0 |
| 90 | 0,1528 | 0,0020 | 0,9741 | | | | |

4. $\alpha = 4, \quad \beta = 5.$

$a_1 = +0{,}656\,70 - i\,1{,}112\,28 \quad p_1 = -0{,}742\,11 + i\,0{,}858\,52$
$a_2 = -0{,}416\,16 + i\,0{,}396\,23 \quad p_2 = +0{,}383\,50 - i\,0{,}579\,58$
$a_3 = +0{,}262\,37 - i\,0{,}164\,26 \quad p_3 = -0{,}264\,76 + i\,0{,}169\,30$
$a_4 = -0{,}086\,53 + i\,0{,}017\,31 \quad p_4 = +0{,}043\,51 - i\,0{,}004\,25$
$a_5 = +0{,}012\,76 - i\,0{,}000\,44 \quad p_5 = -0{,}004\,02 + i\,0{,}000\,04$
$a_6 = -0{,}001\,31 + i\,0{,}000\,01 \quad p_6 = +0{,}000\,30$
$a_7 = +0{,}000\,10 \quad p_7 = -0{,}000\,03$
$a_8 = -0{,}000\,01$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,687 | 0,687 | 0 | $100^0$ | 1,613 | 0,534 | 0,5030 |
| 10 | 0,647 | 0,635 | 0,0092 | 110 | 1,337 | 0,816 | 0,2422 |
| 20 | 0,572 | 0,507 | 0,0602 | 120 | 0,521 | 0,561 | −0,0371 |
| 30 | 0,538 | 0,365 | 0,1917 | 135 | 6,887 | 6,827 | 0,0044 |
| 45 | 0,525 | 0,229 | 0,3919 | 150 | 40,065 | 36,253 | 0,0499 |
| 60 | 0,295 | 0,194 | 0,2065 | 160 | 76,602 | 72,683 | 0,0262 |
| 70 | 0,140 | 0,182 | −0,1312 | 170 | 110,122 | 107,244 | 0,0132 |
| 80 | 0,335 | 0,181 | 0,2988 | 180 | 123,834 | 123,834 | 0 |
| 90 | 0,999 | 0,276 | 0,5668 | | | | |

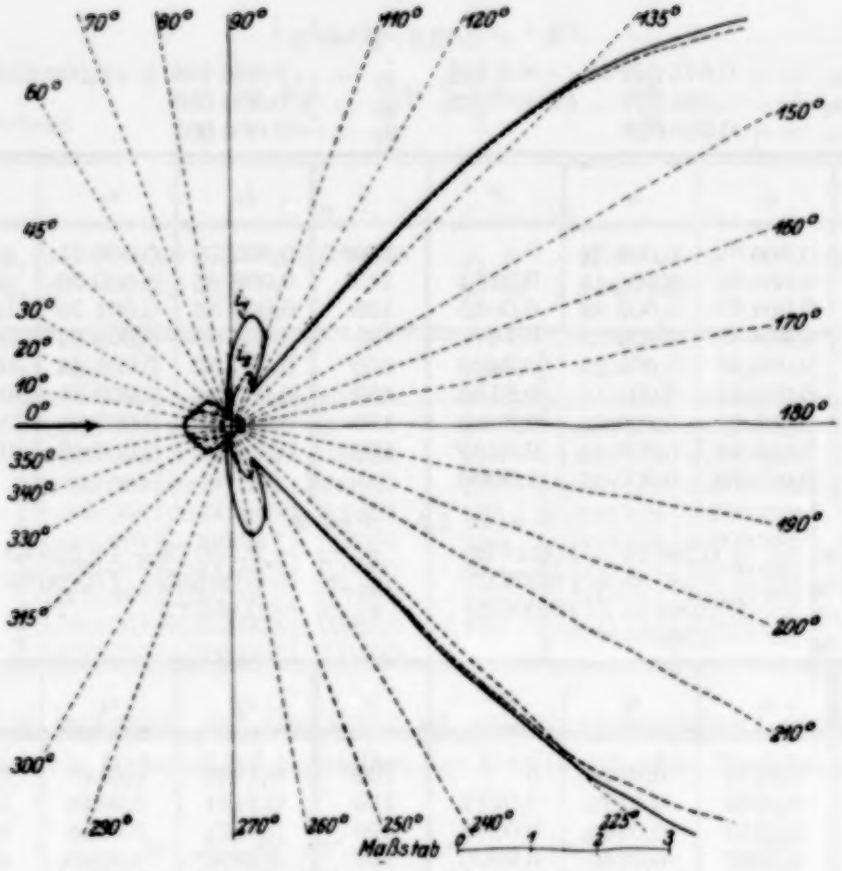



Fig. 3. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 4$, $m = 1{,}25$.

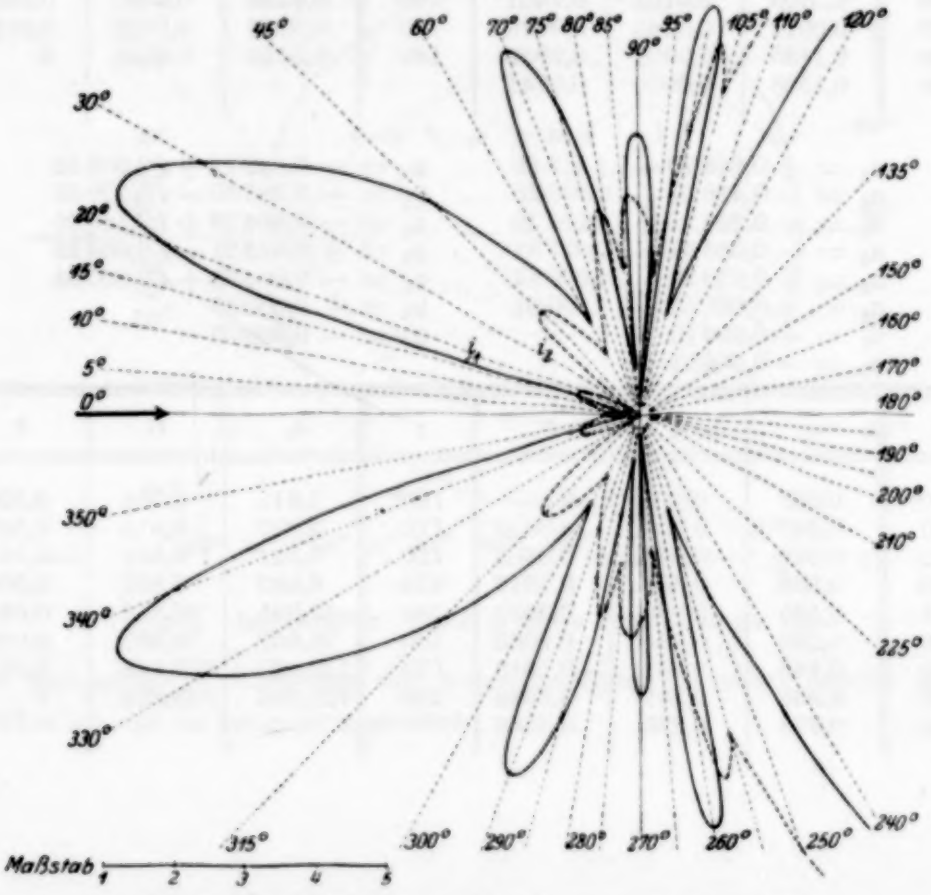



Fig. 4. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 8$, $m = 1{,}25$.

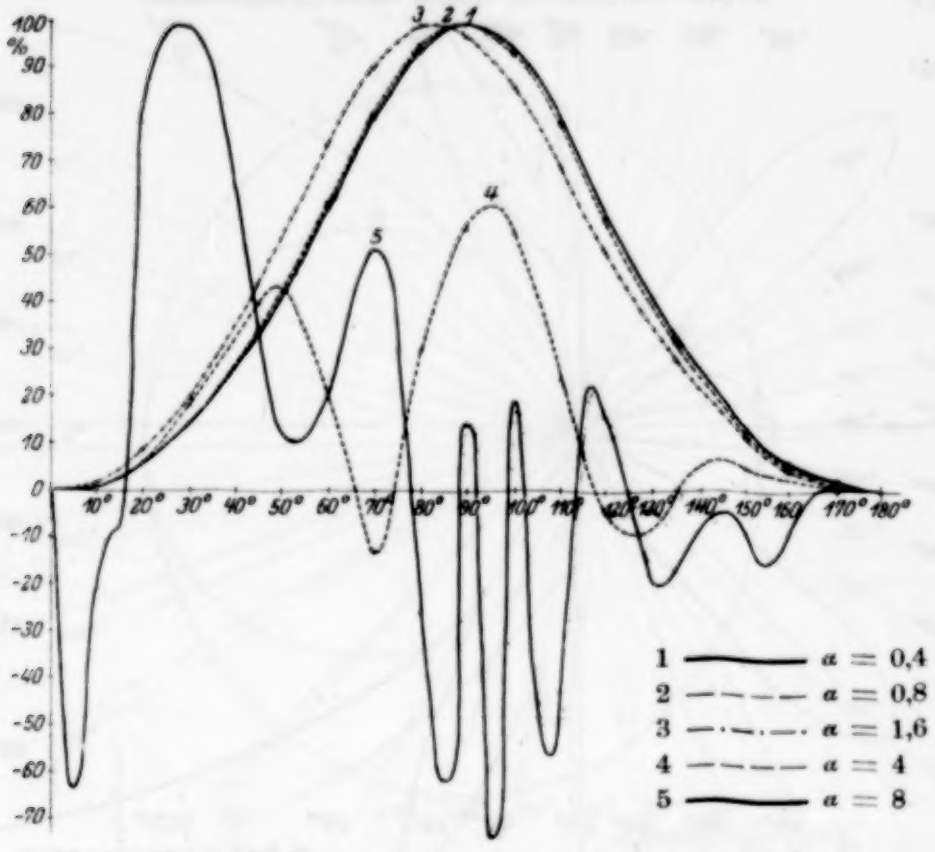



Fig. 5. Prozentuale Polarisation für verschiedene $\alpha$, $m = 1{,}25$.

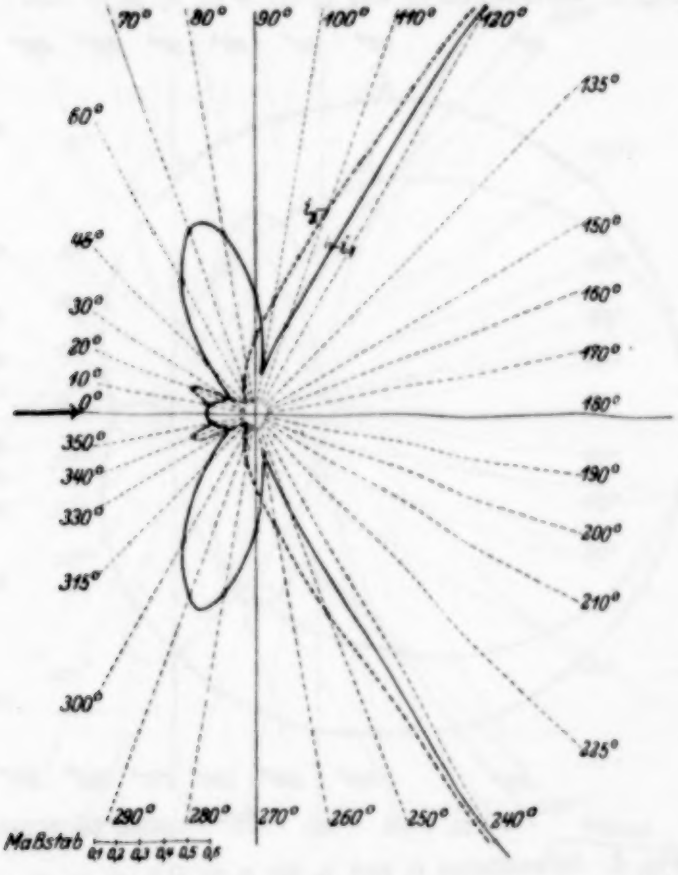



Fig. 6. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 3$, $m = 1{,}333$.

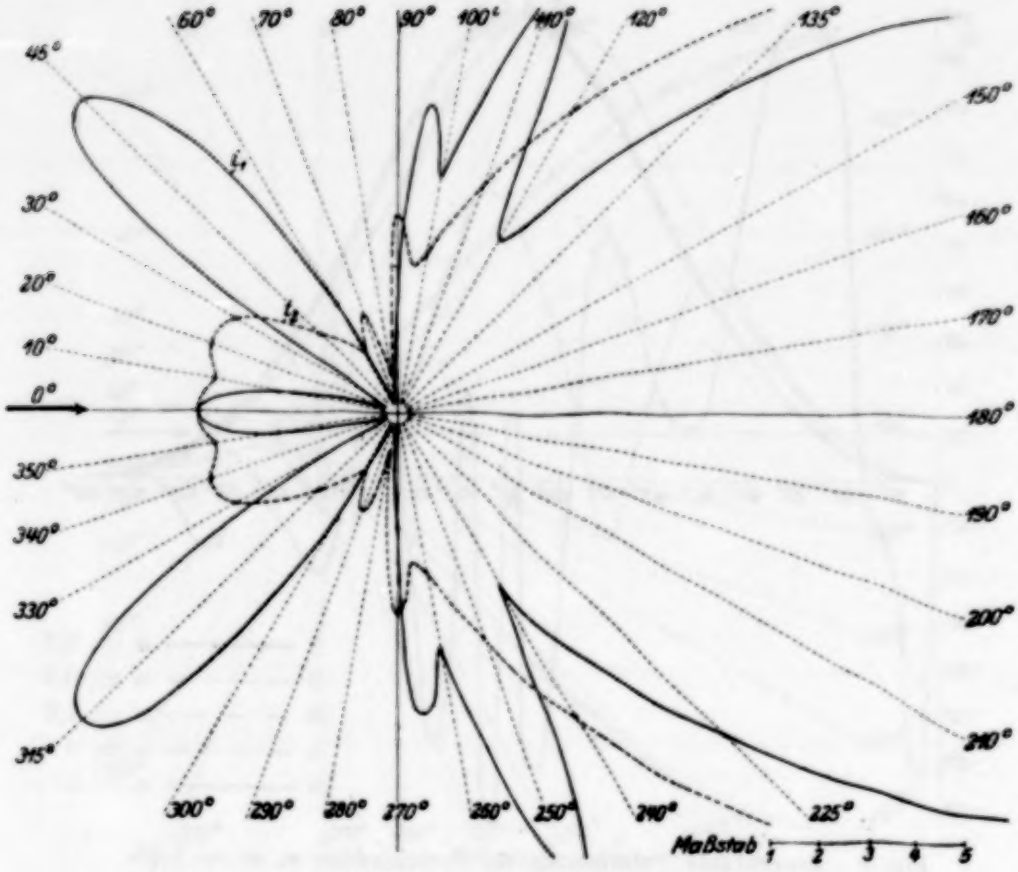



Fig. 7. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 4$, $m = 1{,}5$.

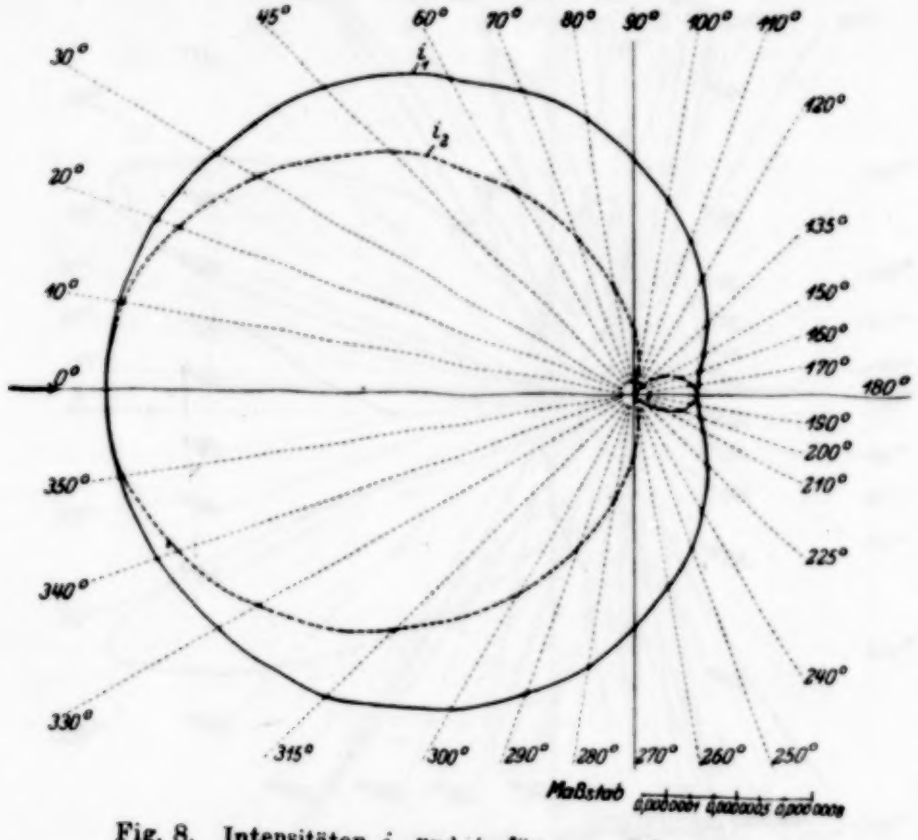



Fig. 8. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 0{,}1$, $m = \infty$.

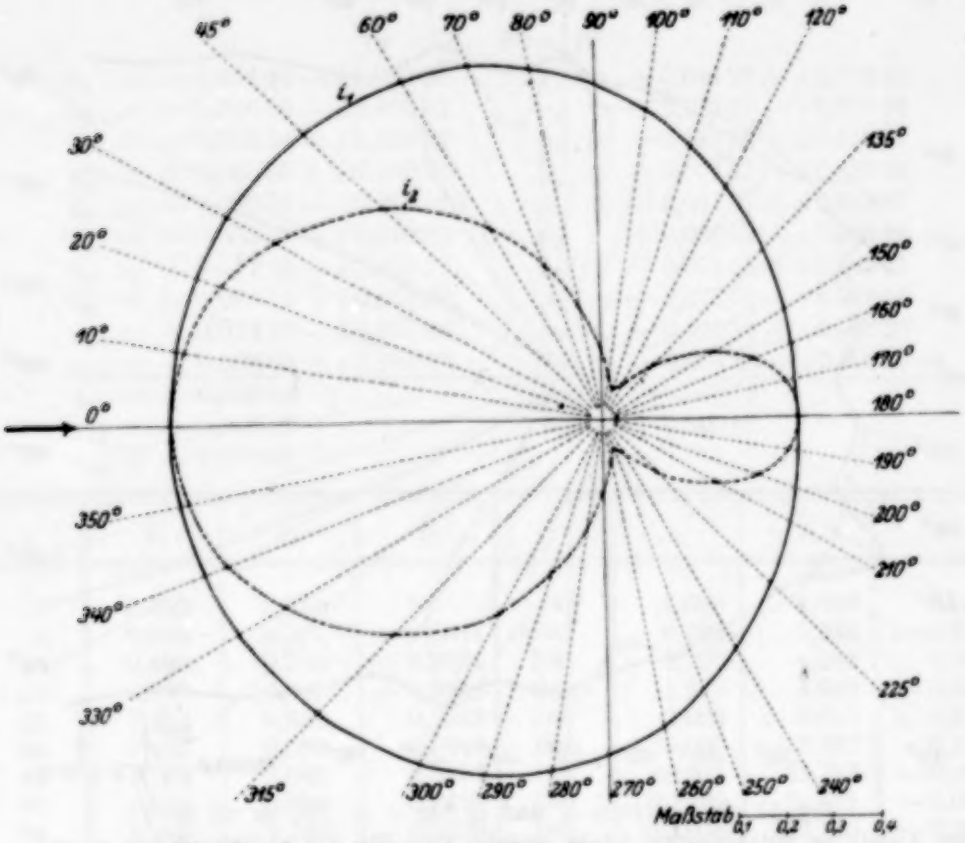



Fig. 9. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 1$, $m = \infty$.

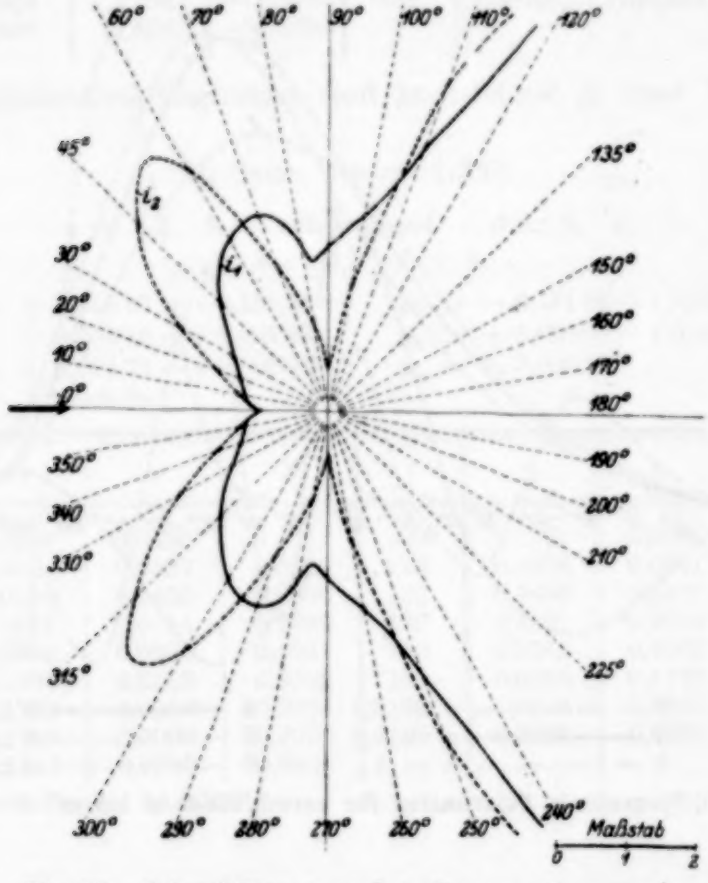



Fig. 10. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 3$, $m = \infty$.

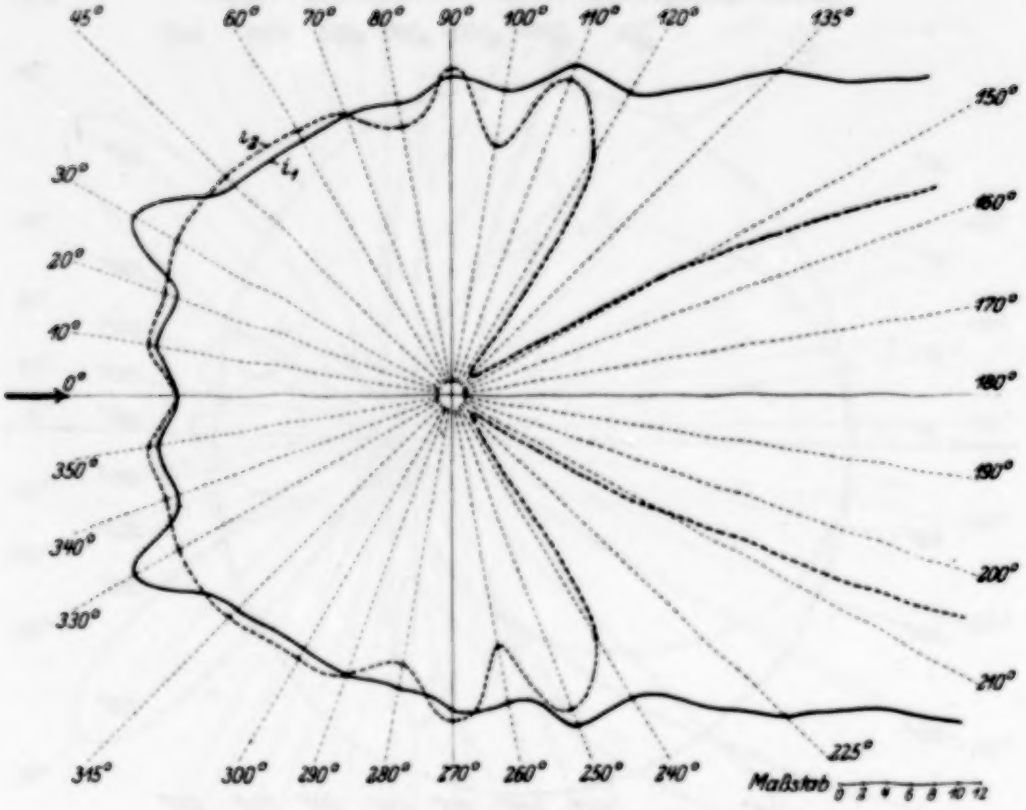



Fig. 11. Intensitäten $i_1$ und $i_2$ für $\alpha = 10$, $m = \infty$.
Den Anteil an polarisiertem Licht ersieht man für die verschiedenen $\alpha$ und $m = \infty$ aus Fig. 12.

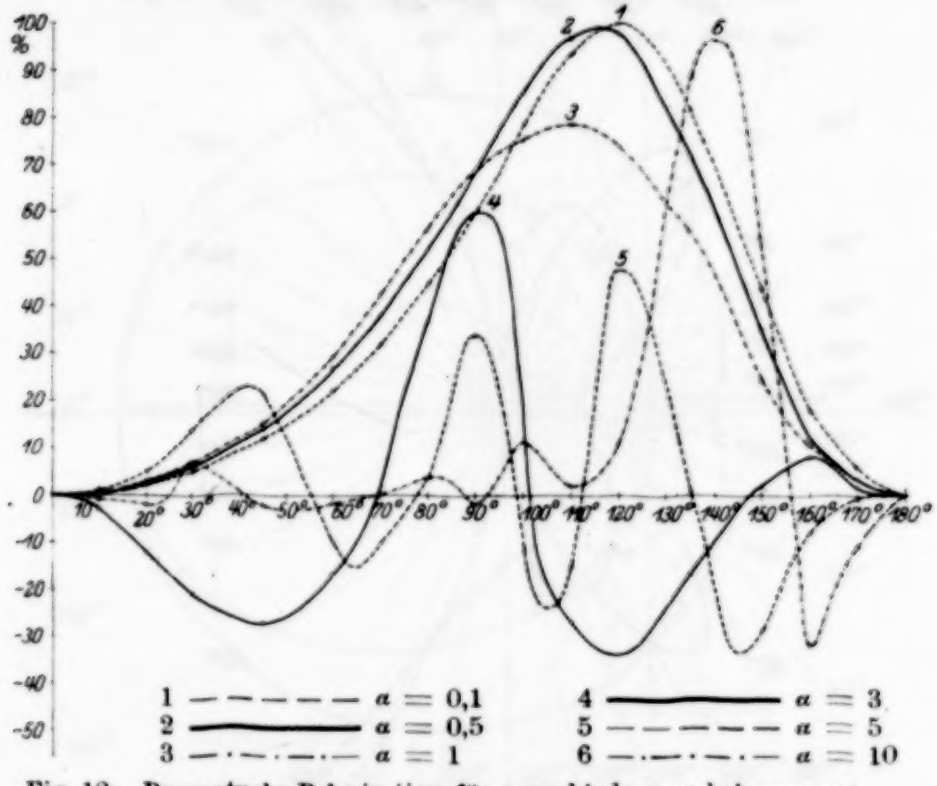



Fig. 12. Prozentuale Polarisation für verschiedene $\alpha$ bei $m = \infty$.

$\alpha = 8, \quad \beta = 10.$

$a_1 = -0{,}42446 - i\,1{,}36833$
$a_2 = +0{,}32659 + i\,0{,}67541$
$a_3 = -0{,}11634 - i\,0{,}55913$
$a_4 = +0{,}06556 + i\,0{,}44024$
$a_5 = -0{,}02222 - i\,0{,}36532$
$a_6 = -0{,}05356 + i\,0{,}29996$
$a_7 = +0{,}11743 - i\,0{,}19832$
$a_8 = -0{,}08419 + i\,0{,}03530$
$a_9 = +0{,}01843 - i\,0{,}00162$
$a_{10} = -0{,}00308 + i\,0{,}00005$
$a_{11} = +0{,}00044$
$a_{12} = -0{,}00005$
$a_{13} = +0{,}00001$

$p_1 = +0{,}64498 + i\,1{,}13275$
$p_2 = -0{,}18751 - i\,0{,}78876$
$p_3 = +0{,}19236 + i\,0{,}51091$
$p_4 = -0{,}07155 - i\,0{,}43832$
$p_5 = -0{,}04167 + i\,0{,}36187$
$p_6 = +0{,}00903 - i\,0{,}30926$
$p_7 = -0{,}07112 + i\,0{,}24741$
$p_8 = +0{,}07307 - i\,0{,}02533$
$p_9 = -0{,}01054 + i\,0{,}00053$
$p_{10} = +0{,}00136 - i\,0{,}00001$
$p_{11} = -0{,}00016$
$p_{12} = +0{,}00002$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,450 | 0,450 | 0 | $90^0$ | 4,088 | 3,048 | 0,1459 |
| 5 | 0,119 | 0,527 | − 0,6311 | 95 | 0,289 | 1,964 | − 0,7436 |
| 10 | 0,490 | 0,750 | − 0,2092 | 100 | 6,120 | 4,182 | 0,1881 |
| 15 | 0,799 | 0,946 | − 0,0846 | 105 | 1,677 | 4,842 | − 0,4855 |
| 20 | 7,250 | 0,836 | 0,7932 | 110 | 2,623 | 6,627 | − 0,4328 |
| 30 | 7,226 | 0,020 | 0,9946 | 120 | 19,002 | 13,827 | 0,1576 |
| 45 | 4,124 | 2,046 | 0,3367 | 135 | 22,901 | 32,272 | − 0,1698 |
| 60 | 1,510 | 0,980 | 0,2128 | 150 | 70,222 | 84,571 | − 0,0927 |
| 70 | 5,460 | 1,747 | 0,5152 | 160 | 319,078 | 382,126 | − 0,0899 |
| 75 | 4,547 | 2,465 | 0,2969 | 170 | 2188,472 | 2215,331 | 0,0061 |
| 80 | 1,464 | 2,793 | − 0,3121 | 180 | 3736.962 | 3736,962 | 0 |
| 85 | 0,666 | 2,866 | − 0,6230 | | | | |

Die Polarisationsdiagramme sind nachstehend in einer Figur vereinigt.

## II. Serie. $m = 1{,}333.$

$\alpha = 1{,}5, \; 3$ entsprechend $\beta = 2, \; 4.$

1. $\alpha = 1{,}5 \quad \beta = 2.$

$a_1 = +0{,}45823 - i\,0{,}15626$
$a_2 = -0{,}04055 + i\,0{,}00198$
$a_3 = +0{,}00172 - i\,0{,}00001$
$a_4 = -0{,}00005$

$p_1 = -0{,}18166 + i\,0{,}02233$
$p_2 = +0{,}00608 - i\,0{,}00004$
$p_3 = -0{,}00015$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 0,0496 | 0,0496 | 0 | $100^0$ | 0,2671 | 0,0231 | 0,8409 |
| 10 | 0,0509 | 0,0487 | 0,0222 | 110 | 0,3258 | 0,0642 | 0,6706 |
| 20 | 0,0550 | 0,0459 | 0,0896 | 120 | 0,3896 | 0,1317 | 0,4948 |
| 30 | 0,0621 | 0,0411 | 0,2032 | 135 | 0,4881 | 0,2799 | 0,2711 |
| 45 | 0,0802 | 0,0300 | 0,4557 | 150 | 0,5765 | 0,4563 | 0,1163 |
| 60 | 0,1096 | 0,0153 | 0,7552 | 160 | 0,6216 | 0,5616 | 0,0507 |
| 70 | 0,1372 | 0,0057 | 0,9205 | 170 | 0,6506 | 0,6345 | 0,0125 |
| 80 | 0,1724 | 0,0002 | 0,9974 | 180 | 0,6606 | 0,6606 | 0 |
| 90 | 0,2157 | 0,0039 | 0,9645 | | | | |

Das Strahlungsdiagramm hat die analoge Gestalt wie die Fig. 2 für $\alpha = 1{,}6$, $m = 1{,}25$.

2. $\alpha = 3$, $\beta = 4$ [1]).

$a_1 = +0{,}74897 - i\,0{,}78913$
$a_2 = -0{,}39699 + i\,0{,}29013$
$a_3 = +0{,}12665 - i\,0{,}02893$
$a_4 = -0{,}01461 + i\,0{,}00048$
$a_5 = +0{,}00111$
$a_6 = -0{,}00006$

$p_1 = -0{,}65370 + i\,1{,}11765$
$p_2 = +0{,}41032 - i\,0{,}34420$
$p_3 = -0{,}05711 + i\,0{,}00564$
$p_4 = +0{,}00379 - i\,0{,}00003$
$p_5 = -0{,}00020$
$p_6 = +0{,}00001$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,210 | 0,210 | 0 | 100° | 0,172 | 0,492 | −0,4821 |
| 10 | 0,186 | 0,194 | −0,0020 | 110 | 0,404 | 0,913 | −0,3866 |
| 20 | 0,139 | 0,271 | −0,3204 | 120 | 2,114 | 2,155 | −0,0095 |
| 30 | 0,128 | 0,111 | 0,0695 | 135 | 9,433 | 7,804 | 0,0945 |
| 45 | 0,293 | 0,075 | 0,5934 | 150 | 22,618 | 20,187 | 0,0568 |
| 60 | 0,646 | 0,091 | 0,7538 | 160 | 32,312 | 30,607 | 0,0271 |
| 70 | 0,819 | 0,136 | 0,7161 | 170 | 39,732 | 39,179 | 0,0070 |
| 80 | 0,781 | 0,213 | 0,5714 | 180 | 42,519 | 42,519 | 0 |
| 90 | 0,494 | 0,323 | 0,2095 | | | | |

## III. Serie. $m = 1{,}5$.

$\alpha = 4$, $\beta = 6$.

$a_1 = -0{,}50961 - i\,1{,}30028$
$a_2 = +0{,}19871 + i\,0{,}78290$
$a_3 = +0{,}14754 - i\,0{,}54327$
$a_4 = -0{,}19283 + i\,0{,}10906$
$a_5 = +0{,}02724 - i\,0{,}00203$
$a_6 = -0{,}00254 + i\,0{,}00002$
$a_7 = +0{,}00019$
$a_8 = -0{,}00001$

$p_1 = +0{,}39507 + i\,1{,}38751$
$p_2 = -0{,}07964 - i\,0{,}82565$
$p_3 = +0{,}12103 + i\,0{,}55704$
$p_4 = +0{,}18481 - i\,0{,}09667$
$p_5 = -0{,}01238 + i\,0{,}00052$
$p_6 = +0{,}00078$
$p_7 = -0{,}00004$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 4,279 | 4,279 | 0 | 100° | 5,174 | 3,493 | 0,1939 |
| 10 | 2,538 | 4,009 | −0,2246 | 110 | 11,970 | 5,180 | 0,3959 |
| 20 | 0,419 | 4,211 | −0,8190 | 120 | 4,295 | 7,563 | −0,2756 |
| 30 | 0,511 | 3,995 | −0,7730 | 135 | 9,685 | 18,571 | −0,3144 |
| 45 | 9,432 | 2,346 | 0,6016 | 140 | 70,507 | 78,098 | −0,0510 |
| 60 | 2,638 | 1,473 | 0,2834 | 160 | 152,822 | 151,469 | 0,0044 |
| 70 | 0,211 | 2.208 | −0,8254 | 170 | 235,649 | 234,521 | 0,0024 |
| 80 | 0,323 | 0,847 | −0,4479 | 180 | 271,022 | 271,022 | 0 |
| 90 | 2,468 | 4,265 | −0,2669 | | | | |

[1]) Shoulejkin (l. c.) hat diesen Fall ebenfalls behandelt, und zwar unter Zugrundelegung eines Brechungsexponenten $m = 1{,}32$, gelangt aber zu anderen Resultaten. Eine sorgfältige Nachrechnung zeigte, daß Shoulejkins Resultate für $\alpha = 3$, $m = 1{,}32$ nicht richtig sein können.

## IV. Serie. $m = \infty$.

Die Berechnungen sind durchgeführt worden für folgende Teilchengrößen: $\alpha = 0{,}1,\ 0{,}5,\ 1,\ 3,\ 5,\ 10$ entsprechend $\beta = \infty$.

### 1. $\alpha = 0{,}1 \quad \beta = \infty$.

$a_1 = +0{,}001004 - i\,0{,}000001 \qquad p_1 = +0{,}000496$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,00000225 | 0,00000225 | 0 | 100° | 0,00000084 | 0,00000010 | 0,7872 |
| 10 | 0,00000222 | 0,00000221 | 0,0015 | 110 | 0,00000070 | 0,00000002 | 0,9444 |
| 20 | 0,00000216 | 0,00000207 | 0,0213 | 120 | 0,00000057 | 0,00000000 | 1,0000 |
| 30 | 0,00000204 | 0,00000185 | 0,0488 | 135 | 0,00000043 | 0,00000004 | 0,8125 |
| 45 | 0,00000185 | 0,00000146 | 0,1178 | 150 | 0,00000033 | 0,00000014 | 0,4418 |
| 60 | 0,00000156 | 0,00000100 | 0,2187 | 160 | 0,00000029 | 0,00000020 | 0,1837 |
| 70 | 0,00000137 | 0,00000070 | 0,3227 | 170 | 0,00000027 | 0,00000024 | 0,0588 |
| 80 | 0,00000119 | 0,00000045 | 0,4512 | 180 | 0,00000026 | 0,00000026 | 0 |
| 90 | 0,00000100 | 0,00000025 | 0,6000 | | | | |

### 2. $\alpha = 0{,}5, \quad \beta = \infty$.

$a_1 = +0{,}131323 - i\,0{,}011587 \qquad p_1 = +0{,}054480 + i\,0{,}001982$
$a_2 = -0{,}000844 + i\,0{,}000001 \qquad p_2 = -0{,}000544$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,03308 | 0,03308 | 0 | 100° | 0,01548 | 0,00120 | 0,8567 |
| 10 | 0,03284 | 0,03242 | 0,0063 | 110 | 0,01333 | 0,00018 | 0,9732 |
| 20 | 0,03210 | 0,03050 | 0,0255 | 120 | 0,01143 | 0,00014 | 0,9753 |
| 30 | 0,03090 | 0,02746 | 0,0588 | 135 | 0,00912 | 0,00149 | 0,7191 |
| 45 | 0,02835 | 0,02141 | 0,1394 | 150 | 0,00749 | 0,00364 | 0,3462 |
| 60 | 0,02511 | 0,01456 | 0,2661 | 160 | 0,00678 | 0,00497 | 0,1541 |
| 70 | 0,02272 | 0,01016 | 0,3820 | 170 | 0,00637 | 0,00590 | 0,0381 |
| 80 | 0,02025 | 0,00630 | 0,5253 | 180 | 0,00623 | 0,00623 | 0 |
| 90 | 0,01781 | 0,00325 | 0,6910 | | | | |

Die Intensität der Strahlung in Richtung des fortschreitenden Strahles wächst, während sie in entgegengesetzter abnimmt; dennoch ist die Strahlung nach hinten wesentlich größer als die nach vorn.

### 3. $\alpha = 1, \quad \beta = \infty$.

$a_1 = +0{,}68197 - i\,0{,}43789 \qquad p_1 = +0{,}31211 + i\,0{,}06803$
$a_2 = -0{,}02530 + i\,0{,}00077 \qquad p_2 = -0{,}01434 - i\,0{,}00025$
$a_3 = +0{,}00044 \qquad p_3 = +0{,}00003$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,9066 | 0,9066 | 0 | 100° | 0,6656 | 0,0950 | 0,7501 |
| 10 | 0,9053 | 0,8922 | 0,0073 | 110 | 0,6148 | 0,0704 | 0,7944 |
| 20 | 0,9014 | 0,8499 | 0,0294 | 120 | 0,5665 | 0,0830 | 0,7444 |
| 30 | 0,8938 | 0,7818 | 0,0669 | 135 | 0,5041 | 0,1620 | 0,5134 |
| 45 | 0,8730 | 0,6398 | 0,1541 | 150 | 0,4587 | 0,2796 | 0,2425 |
| 60 | 0,8369 | 0,4683 | 0,2823 | 160 | 0,4388 | 0,3532 | 0,1081 |
| 70 | 0,8033 | 0,3512 | 0,3916 | 170 | 0,4271 | 0,4047 | 0,0268 |
| 80 | 0,7624 | 0,2432 | 0,5162 | 180 | 0,4232 | 0,4232 | 0 |
| 90 | 0,7157 | 0,1548 | 0,6443 | | | | |

4. $\alpha = 3$, $\beta = \infty$.

$$a_1 = -0{,}31562 - i\,0{,}06964 \qquad p_1 = -0{,}26443 + i\,1{,}45184$$
$$a_2 = -0{,}37000 + i\,0{,}22506 \qquad p_2 = -0{,}41407 - i\,0{,}46307$$
$$a_3 = +0{,}25900 - i\,0{,}15754 \qquad p_3 = +0{,}16024 + i\,0{,}04796$$
$$a_4 = -0{,}04792 + i\,0{,}00516 \qquad p_4 = -0{,}02741 - i\,0{,}00168$$
$$a_5 = +0{,}00374 - i\,0{,}00004 \qquad p_5 = +0{,}00268 + i\,0{,}00002$$
$$a_6 = -0{,}00021 \qquad p_6 = -0{,}00017$$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,966 | 0,966 | 0 | 100° | 2,379 | 1,883 | 0,1165 |
| 10 | 1,202 | 1,278 | − 0,0305 | 110 | 2,825 | 4,962 | − 0,2744 |
| 20 | 1,311 | 1,655 | − 0,1163 | 120 | 4,058 | 8,306 | − 0,3436 |
| 30 | 1,540 | 2,381 | − 0,2145 | 135 | 7,599 | 10,808 | − 0,1743 |
| 45 | 2,133 | 3,739 | − 0,2734 | 150 | 13,563 | 13,000 | 0,0214 |
| 60 | 2,766 | 3,926 | − 0,1734 | 160 | 18,473 | 17,108 | 0,0384 |
| 70 | 2,938 | 2,824 | 0,0197 | 170 | 22,634 | 22,034 | 0,0134 |
| 80 | 2,801 | 1,299 | 0,3664 | 180 | 24,292 | 24,292 | 0 |
| 90 | 2,498 | 0,617 | 0,6039 | | | | |

5. $\alpha = 5$, $\beta = \infty$.

$$a_1 = +0{,}62537 - i\,1{,}16401 \qquad p_1 = +0{,}61867 + i\,0{,}32603$$
$$a_2 = +0{,}40258 + i\,0{,}52409 \qquad p_2 = +0{,}40826 - i\,0{,}33337$$
$$a_3 = +0{,}01058 - i\,0{,}00019 \qquad p_3 = +0{,}03902 + i\,0{,}58071$$
$$a_4 = -0{,}19841 + i\,0{,}11889 \qquad p_4 = -0{,}22500 - i\,0{,}22548$$
$$a_5 = +0{,}16167 - i\,0{,}09688 \qquad p_5 = +0{,}10999 + i\,0{,}03666$$
$$a_6 = -0{,}04923 + i\,0{,}00804 \qquad p_6 = -0{,}02840 - i\,0{,}00263$$
$$a_7 = +0{,}00666 - i\,0{,}00016 \qquad p_7 = +0{,}00467 + i\,0{,}00008$$
$$a_8 = -0{,}00067 \qquad p_8 = -0{,}00053$$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 7,892 | 7,892 | 0 | 100° | 7,146 | 9,076 | − 0,1189 |
| 10 | 7,923 | 7,751 | 0,0109 | 110 | 8,636 | 11,686 | − 0,1501 |
| 20 | 7,878 | 7,104 | 0,0516 | 120 | 9,577 | 3,392 | 0,4769 |
| 30 | 7,473 | 5,625 | 0,1411 | 135 | 10,136 | 9,856 | 0,0140 |
| 45 | 6,346 | 4,112 | 0,2136 | 150 | 27,097 | 49,309 | − 0,2907 |
| 60 | 6,311 | 7,766 | − 0,1033 | 160 | 73,218 | 86,576 | − 0,0836 |
| 70 | 6,950 | 8,542 | − 0,1028 | 170 | 140,960 | 143,296 | − 0,0082 |
| 80 | 7,123 | 6,795 | 0,0236 | 180 | 175,653 | 175,653 | 0 |
| 90 | 6,735 | 3,302 | 0,3421 | | | | |

Im Strahlungsdiagramm treten neue Maxima und Minima auf, und die Strahlung nach vorn wird sehr viel größer, als die nach hinten.

6. $\alpha = 10$, $\beta = \infty$.

$$a_1 = -0{,}73208 - i\,0{,}58705 \qquad p_1 = -0{,}73176 + i\,0{,}91442$$
$$a_2 = -0{,}40949 + i\,0{,}33965 \qquad p_2 = -0{,}40997 - i\,0{,}49107$$
$$a_3 = -0{,}20338 - i\,0{,}50072 \qquad p_3 = -0{,}20628 + i\,0{,}08546$$
$$a_4 = +0{,}01301 + i\,0{,}00038 \qquad p_4 = +0{,}00707 - i\,0{,}44989$$
$$a_5 = +0{,}16470 - i\,0{,}26386 \qquad p_5 = +0{,}16071 + i\,0{,}09512$$
$$a_6 = +0{,}10193 + i\,0{,}27121 \qquad p_6 = +0{,}11130 - i\,0{,}04723$$
$$a_7 = -0{,}10229 - i\,0{,}04748 \qquad p_7 = -0{,}08804 + i\,0{,}23485$$
$$a_8 = -0{,}03932 + i\,0{,}00674 \qquad p_8 = -0{,}06982 - i\,0{,}21325$$
$$a_9 = +0{,}09247 - i\,0{,}05466 \qquad p_9 = +0{,}10486 + i\,0{,}09338$$
$$a_{10} = -0{,}08362 + i\,0{,}04943 \qquad p_{10} = -0{,}06272 - i\,0{,}02350$$
$$a_{11} = +0{,}04087 - i\,0{,}01018 \qquad p_{11} = +0{,}02433 + i\,0{,}00346$$
$$a_{12} = -0{,}01023 + i\,0{,}00066 \qquad p_{12} = -0{,}00685 - i\,0{,}00029$$
$$a_{13} = +0{,}00192 - i\,0{,}00002 \qquad p_{13} = +0{,}00147 + i\,0{,}00001$$
$$a_{14} = -0{,}00030 \qquad p_{14} = -0{,}00025$$
$$a_{15} = +0{,}00004 \qquad p_{15} = +0{,}00003$$

| $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ | $\gamma$ | $i_1$ | $i_2$ | $P$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $0^0$ | 23,221 | 23,221 | 0 | $100^0$ | 26,508 | 21,313 | 0,1086 |
| 10 | 25,202 | 25,796 | − 0,0116 | 110 | 30,038 | 28,551 | 0,0254 |
| 20 | 24,668 | 25,737 | − 0,0212 | 120 | 29,817 | 23,934 | 0,1094 |
| 30 | 30,866 | 26,673 | 0,0729 | 135 | 38,782 | 2,478 | 0,8799 |
| 45 | 25,612 | 26,543 | − 0,0178 | 150 | 67.195 | 20,135 | 0,5389 |
| 60 | 24,981 | 25,906 | − 0,0181 | 160 | 67,134 | 141,718 | − 0,3571 |
| 70 | 25,375 | 25,327 | 0,0009 | 170 | 1040,152 | 1295,168 | − 0,1092 |
| 80 | 25,359 | 23,281 | 0,0427 | 180 | 2659,001 | 2659,001 | 0 |
| 90 | 26,929 | 27,830 | − 0,0164 | | | | |

Zusammenfassend können wir sagen, daß für kleine $\alpha$ (bis zu $\alpha = 1$) bei all den verschiedenen Brechungsexponenten, die gewählt wurden, angenähert die bekannte Rayleighsche Intensitätsverteilung mit zwei Minima bei $\gamma = 90^0$ und $270^0$ und zwei gleichen Maxima bei $\gamma = 0^0$ und $\gamma = 180^0$ gilt. Doch ist auch hier bereits für die Brechungsexponenten 1,25 bis 1,5 die Intensität des zerstreuten Lichtes in Richtung des fortschreitenden Strahles größer als in entgegengesetzter, und die Rayleighsche Symmetrie ist gestört. Eine Ausnahme bildet der Fall $\beta = \infty$ für kleine $\alpha$, bei welchem das Umgekehrte vorliegt. Zwischen $\alpha = 1$ und $\alpha = 2$ treten neue Maxima und Minima auf, und von $\alpha = 3$ bis $\alpha = 10$ vermehren sie sich rasch in scheinbar regelloser Weise. Die Intensität des zerstreuten Lichtes in Richtung des einfallenden Strahles ist viel größer als die in entgegengesetzter. Dies steht im Einklang

mit den experimentellen Untersuchungen von Cl. Schaefer und anderen Autoren[1]).

Auch Herr Gans[2]) hat dies experimentell nachgewiesen; er konnte dies aber mit seinen Annahmen, die er für die Teilchengröße und Brechungsexponenten machte, theoretisch nicht bestätigen; vermutlich waren in seinem trübenden Medium größere Teilchen, für die unfehlbar bei jedem Brechungsexponenten eine stärkere Intensität in Richtung des einfallenden Lichtstrahles herauskommen muß. Dies steht im Gegensatz zu seinen Annahmen der theoretischen Berechnung, in welcher nur kleine Teilchen zugrunde gelegt sind.

Für noch größere Teilchen, deren Durchmesser die vierfache Lichtwellenlänge überschreitet, werden die Mieschen Beziehungen zu kompliziert und können nicht mehr numerisch ausgewertet werden; hier könnte dann allerdings die Intensität nach dem Huygens-Fresnelschen Prinzip annäherungsweise bestimmt werden[3]).

Was die Polarisation des zerstreuten Lichtes anbelangt, so ist aus den Polarisationsdiagrammen, welche uns die prozentualen Polarisationen ergeben, leicht ersichtlich, daß für kleine $\alpha$ — d. h. auch kleine Teilchengröße — eine gewisse Symmetrie herrscht, daß aber je nach Brechungsexponent und Teilchengröße eine Verschiebung des Polarisationsmaximums von $90^0$ nach der Seite der wachsenden $\gamma$ sowie auch in umgekehrter Richtung eintreten kann. Je größer die Teilchen werden, um so ungeregelter wird die Polarisation, so daß mehrere positive und negative Polarisationsmaxima und -minima auftreten können und der Polarisationsgrad sich nach allen Sichtrichtungen stark ändert.

Die vorliegende Mitteilung ist als vorläufige zu betrachten, da weitere Untersuchungen noch im Gange sind.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt unter Leitung von Herrn Prof. Dr. P. Gruner. Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Gruner auch an dieser Stelle für die Anregung zu den Untersuchungen, sein reges Interesse und seine ständige Unterstützung, die mir im Verlauf der Arbeit zuteil wurde, zu danken.

Bern, im Februar 1925.

---

[1]) Cl. Schaefer und Jos. Merzkirch, ZS. f. Phys. **13**, 166, 1923; Cl. Schaefer und K. Wilmsen, ebenda **24**, 345, 1924; H. Senftleben und E. Benedict, Ann. d. Phys. **60**, 297, 1919.

[2]) R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 37, 1925.

[3]) W. Moebius, Preisschriften der Jablonowsk-Ges., Leipzig, Nr. 42, 1912.

# Zum Problem der Ätherstrahlung in einer räumlich geschlossenen Welt.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1925.)

**In die an früherer Stelle[1]) entwickelte Theorie wird eine wesentliche Verbesserung eingeführt durch Vermeidung der zeitlichen Integration und Erfüllung des Kausalitätsprinzips. Die Kenntnis des zeitlichen Verlaufs der Metrik außerhalb empirisch erreichbarer Zeiten wird nicht mehr vorausgesetzt und die Theorie auf die räumliche Geschlossenheit allein aufgebaut, unter Verwendung des Prinzips der Entwicklung nach den räumlichen Eigenfunktionen im Sinne der allgemeinen Integralgleichungstheorie. Der Zusammenhang zwischen erregendem Stoß und Wellenstrahlung wird allgemein analysiert und eine neue, dem Experiment möglicherweise zugängliche Erscheinung abgeleitet: das Vorhandensein einer abgebrochenen konvergierenden Welle in der Umgebung eines leuchtenden Punktes.**

Wir haben in einer früheren Abhandlung auseinandergesetzt, daß in einer räumlich geschlossenen Welt mit zeitlicher Stationarität dem Äther gewisse eigentümliche Resonanzeigenschaften zukommen, die in bezug auf die Wellenstrahlung ein von den klassischen Anschauungen wesentlich verschiedenes Verhalten bedingen. Es besteht eine weitgehende Analogie zu den Schwingungen einer gespannten Saite, oder noch besser eines elastischen Ringes. Tatsächlich, denken wir uns zwei Raumdimensionen getilgt, so können wir den (nunmehr eindimensionalen) geschlossenen Raum durch einen Kreis darstellen, und die Wellengleichung entspricht dann vollständig der Bewegungsgleichung eines elastischen Ringes, auf den äußere Kräfte wirken, bei fehlender Dämpfung. Auch hier bekommen wir Eigenschwingungen, die äquidistant liegen: die Grundwellenlänge entspricht dem Umfang des Ringes, den wir uns von kosmischen Dimensionen vorzustellen haben. Die Grundfrequenz ist also ungeheuer klein, und die Eigenfrequenzen liegen sehr dicht nebeneinander. Würde eine Dämpfung vorhanden sein, so würde der Ring auf Schwingungen von sehr hoher Frequenz praktisch gleichmäßig resonieren und wir hätten ein Verhalten des Äthers, das ungefähr den klassischen Anschauungen entspräche. Infolge fehlender Dämpfung liegen aber die Verhältnisse ganz anders. Wird der Ring durch eine periodische äußere Kraft angeregt, so resoniert er mit einer Schwingung, deren Amplitude sehr stark vom genauen Wert der Frequenz abhängt und zeitlich ins Unendliche wächst, wenn die erregende Frequenz gerade auf eine Eigenfrequenz fällt.

---

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **31**, 56, 1925.

Der Weg, den wir ursprünglich eingeschlagen, ist wohl geeignet, die Resonanzeigenschaften eines räumlich geschlossenen Äthers in Erfahrung zu bringen: — ein tieferes Eindringen in die Strahlungserscheinungen dürfte in dieser Richtung infolge der ständigen Oszillation und ins Unendliche Wachsen des Verstärkungsfaktors nicht gut zu erwarten sein. Wir werden im folgenden eine andere Methode entwickeln, bei der diese Schwierigkeiten nicht auftreten und die dem physikalischen Charakter des Problems angemessener zu sein scheint. Die vermutete zeitliche Periodizität des Weltalls wird dabei überhaupt keine Rolle spielen — es kommt alles auf die räumliche Geschlossenheit allein an.

Unsere ursprüngliche Methode, die wir zur Lösung der Schwingungsgleichung in Anwendung brachten, beruhte im wesentlichen darauf, daß wir unsere Funktionen: das Potential $\varphi$ und die Ladungsdichte $\varrho$, nach den zeitlichen Eigenfunktionen entwickelt haben. Es waren dies die bekannten Sinus- und Kosinusreihen. Um aber das tun zu können, müßte die Weltmetrik für alle Zeiten gegeben vorliegen. Wir haben vorausgesetzt, daß für beliebig große Zeiten eine zeitliche Stationarität herrscht, und Raum und Zeit immer senkrecht zueinander stehen. Es zeigt sich aber, daß die Theorie auch bei viel weniger weitgehenden Annahmen aufgebaut werden kann. Die zeitliche Stationarität und Orthogonalität braucht nur für praktisch kurze Zeiten zu bestehen. Wir werden aber unter allen Umständen annehmen dürfen, daß es immer möglich ist, einen solchen Schnitt durch die Welt zu legen, daß die zylindrische Beschaffenheit wenigstens für kurze Zeiträume tatsächlich vorhanden ist; das genügt schon zum Aufbau der Theorie in ihrer neuen Form, die wir sogleich entwickeln wollen. Eine entsprechende Methode wird auch bei der Behandlung des Problems der schwingenden Saite angewandt[1]), zu dem ja unser Problem viele Analogien zeigt.

Statt nach den zeitlichen Eigenfunktionen wollen wir jetzt $\varphi$ und $\varrho$ nach den räumlichen Eigenfunktionen zerlegen. Wir lösen also die Differentialgleichung:

$$\Delta\varphi + \lambda\varphi = 0 \tag{1}$$

für diejenigen Werte von $\lambda$ (die sogenannten „Eigenwerte"), für die überhaupt eine überall reguläre Lösung vorhanden ist. Die Eigenwerte sind in unendlicher Anzahl vorhanden und sämtlich positiv, da $\Delta\varphi$ einen positiv-definiten Kern besitzt. Wir können also

$$\lambda = \nu^2 \tag{2}$$

[1]) Siehe Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I. S. 236.

setzen. Da es sich außerdem um einen symmetrischen Kern handelt, sind alle zu verschiedenen Eigenwerten gehörenden „Eigenlösungen" zueinander orthogonal und die zu ein und demselben Eigenwert gehörenden Lösungen lassen sich ebenfalls orthogonalisieren. Auf diese Weise entsteht ein vollständiges orthogonales Funktionensystem, nach dem sowohl $\varphi$ wie $\varrho$ entwickelt werden kann. Da diese Funktionen aber auch noch von der Zeit abhängen, müssen wir die Koeffizienten der Entwicklung als Funktionen der Zeit betrachten. Indem wir die zu den entsprechenden $\nu$-Werten gehörenden Eigenlösungen mit dem Index $\nu$ versehen, setzen wir also folgende unendliche Reihen an:

$$\left.\begin{aligned} \varphi(s,t) &= \sum_\nu Q_\nu(t)\,\varphi_\nu(s), \\ 4\pi\varrho(s,t) &= \sum_\nu P_\nu(t)\,\varphi_\nu(s). \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Mit der Bezeichnung „$(s)$" soll die Lage eines räumlichen Punktes charakterisiert werden.

Die auf 0 reduzierte Schwingungsgleichung lautet:

$$\Delta\varphi - \frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} + 4\pi\varrho = 0. \tag{4}$$

Setzen wir in diese Gleichung die Reihen (3) ein und berücksichtigen die Eigenschaft der $\varphi_\nu(s)$, Eigenlösungen der Gleichung (1) zu sein, so ergibt sich vorerst folgende Beziehung:

$$\sum_\nu [-\nu^2 Q_\nu''(t) - Q_\nu(t) + P_\nu(t)]\,\varphi_\nu(s) = 0. \tag{5}$$

Infolge der Unabhängigkeit des Funktionensystems kann aber diese Gleichung nur bestehen, wenn sämtliche Koeffizienten der $\varphi_\nu$ verschwinden. Es muß also sein:

$$Q_\nu''(t) + \nu^2 Q_\nu(t) = P_\nu(t), \tag{6}$$

was so viel bedeutet, daß die Wellengleichung für jede Eigenlösung, unabhängig von den anderen, einzeln zu erfüllen ist.

Die Gleichung (6) ist aber nichts anderes, wie die Bewegungsgleichung einer elastisch gespannten ungedämpften Feder unter der Einwirkung einer äußeren Kraft. Eine solche Feder kommt durch jede äußere Beeinflussung in Bewegung und setzt ihre Bewegung, je nach der zuletzt erreichten Amplitude und Geschwindigkeit, auch nach Aufhören des Impulses in Form von ungedämpften Schwingungen zeitlich unbegrenzt fort.

Die Lösung der Differentialgleichung (6) wird bekanntlich durch folgendes Integral gegeben:

$$Q_\nu(t) = \frac{1}{\nu}\int_0^t \sin \nu(t-\tau)\, P_\nu(\tau)\, d\tau. \tag{7}$$

Es wird dabei vorausgesetzt, daß der äußere Impuls erst mit der Zeit $t = 0$ beginnt, und daß vor diesem Zeitpunkt auch die Erregung $Q_\nu(t)$ verschwindet. Durch diese Anfangsbedingung schließen wir uns der üblichen Kausalitätsauffassung der Physik an. Die zeitliche Geschlossenheit der Welt, die wir urprünglich verlangten, wird hier durch das Kausalitätsprinzip ersetzt, welches ebenfalls genügt, um dem Problem eine eindeutige Bestimmtheit zu geben.

Bei einem zeitlich begrenzten Impuls können wir den ganzen Vorgang in zwei Phasen zerlegen: die „Impulsperiode" und die „Schwingungsperiode". Aus der Lösung (7) erkennen wir, daß wir die Impulsperiode auffassen können als eine Sinuswelle mit variabler Amplitude und Phase. Nach Aufhören des Impulses schwingt die Feder in reinen Sinuswellen weiter. Ist die Impulsperiode kurz gegenüber der Schwingungsdauer, so erzeugt der Impuls, den wir hier auch als „Stoß" bezeichnen können, keine merklichen Amplituden, sondern nur eine große Geschwindigkeit. Es fängt also dann die Bewegung (wie beim ballistischen Galvanometer) gleich vom Augenblick des Stoßes ab als reine Sinuswelle an.

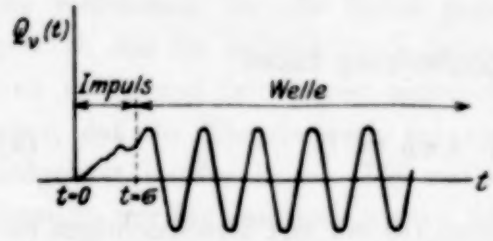


Fig. 1.

Auf Grund dieser Wirkung der Eigenfunktionen erhalten wir von der Rolle des Äthers bei Strahlungsvorgängen ein vom klassischen gänzlich verschiedenes Bild. Die Wellenfrequenz einer Strahlung hat mit dem zeitlichen Verlauf des anregenden Vorganges gar nichts zu tun, sie wird einzig dadurch bestimmt, welche Eigenfunktion den Äther zum Schwingen anregt. Insbesondere kann auch ein gänzlich unperiodischer „Stoß" (Sprung eines Elektrons aus einer Quantenbahn in die andere) den Äther zur Strahlung bringen. Die durch eine bestimmte Eigenfunktion erzeugte monochromatische Ätherschwingung ist sogar vollständig ungedämpft und zeitlich unbegrenzt. Die Dämpfung und zeitliche Begrenzung der Strahlung kommt erst dadurch zustande, daß an jeder Wellenaussendung nicht eine einzige Eigenfunktion beteiligt ist, sondern eine sehr große Anzahl, deren Wirkungen

miteinander interferieren und als Resultante eine zeitlich abklingende Wellenbewegung erzeugen. Das Abklingen hängt nur von den Amplitudenverhältnissen, also von der Größe der von den einzelnen Eigenfunktionen erteilten Stöße ab: auch hier ein ganz anderer Faktor wie in der klassischen Theorie, wo die Energieausstrahlung als Grund der Dämpfung angesehen wird.

Zum weiteren Vordringen müssen wir über die metrische Struktur des Raumes bestimmte Voraussetzungen machen. Es wird keinen prinzipiellen Fehler bedeuten, wenn wir uns mit der einfachsten Annahme begnügen und dem Raum — abgesehen von lokalen Schwankungen — eine überall homogene Krümmung, also eine sphärische Struktur zuschreiben. Das System der Eigenfunktionen, nach denen zu entwickeln ist, entspricht dann vollständig den Laplaceschen Kugelfunktionen, nur daß es sich hier nicht um eine zweidimensionale, sondern um eine dreidimensionale Kugeloberfläche handelt. Die Aufstellung dieser Funktionensysteme erfordert besondere mathematische Untersuchungen, die an dieser Stelle nicht gegeben werden können. Wenn wir uns im folgenden auf die in expliziter Form leicht hinzuschreibenden kugelsymmetrischen Lösungen beschränken, die also das Analogon zu den Legendreschen Polynomen darstellen, so tun wir das in der Annahme, daß bei unserer vorläufig nur ganz allgemeinen Analyse die hier gefundenen Ergebnisse einerseits zur Beleuchtung der neuen Methode geeignet sind, andererseits zur Orientierung für allgemeinere Fälle dienen können.

Wie wir schon in unserer früheren Abhandlung gefunden haben, sind die kugelsymmetrischen Eigenlösungen unseres Problems in einem Kugelraum mit dem Radius 1 folgende Funktionen (abgesehen von einem Normierungsfaktor):

$$\varphi_\nu(r) = \frac{\sin \nu r}{\sin r}, \tag{8}$$

wobei $\nu$ beliebiger ganzzahliger Werte fähig ist[1]). Dieses $\nu$ ist mit unserem früheren $\nu$ nicht genau identisch. Vielmehr müßte für das

---

[1]) Im elliptischen Fall muß Symmetrie herrschen in bezug auf $r$ und $\pi - r$. Hier haben wir die Funktionen:

$$\varphi_\nu(r) = \frac{1}{2} \frac{\sin \nu r + \sin \nu(\pi - r)}{\sin r}.$$

Man sieht ohne weiteres, daß das wieder die Funktionen (8) sind, nur daß alle geradzahligen $\nu$-Werte wegfallen. In diesem Fall durchläuft also $\nu$ nur die Reihe der ungeraden Zahlen.

dortige $\nu$ zu setzen sein: $\nu' = \sqrt{\nu^2 - 1}$. Wir wiesen aber bereits darauf hin, daß praktisch immer nur so hohe $\nu$-Werte in Frage kommen, deren Quadrat neben 1 erdrückend groß ist, und dieser Unterschied praktisch keine Rolle spielt.

Wie wir es soeben bei der elastischen Feder taten, zerlegen wir die Anregung des Äthers in zwei Phasen: die „Stoßstrahlung" während der Stoßperiode und die „Wellenstrahlung" während der Wellenperiode. Die Stoßstrahlung hat, wenn der Stoß von sehr kurzer Dauer ist, physikalisch keine wesentliche Bedeutung. Denn während dieser kurzen Zeit kann sich im Äther eine merkliche Amplitude nicht ausbilden. Prinzipiell von Wichtigkeit ist zu bemerken, daß die Stoßstrahlung im ganzen Raum im selben Augenblick einsetzt und auch wieder aufhört, nämlich mit Beginn und Beendigung des Stoßes; die Ausbreitungsgeschwindigkeit ist also hier gewissermaßen unendlich groß. Dieses Verhalten scheint den allgemeinen Voraussetzungen der Relativitätstheorie zu widersprechen, wonach eine Überlichtgeschwindigkeit nicht möglich ist. Der Widerspruch ist aber nur scheinbar. Denn was von der Relativitätstheorie folgerichtig behauptet wird, ist nur so viel. daß ein materieller Punkt nie Überlichtgeschwindigkeit erreichen kann: die Erregung des Äthers ist aber nicht zu den materiellen Vorgängen zu zählen.

Will man aber die Unmöglichkeit einer Überlichtgeschwindigkeit aus dem Prinzip heraus ableiten, daß kein bevorzugtes Koordinatensystem existieren darf, so müssen wir sagen, daß dieser Gedankengang auf unseren Fall nicht anwendbar ist. Denn das von uns gewählte Koordinatensystem ist tatsächlich ein bevorzugtes durch die zeitliche Stationarität und Orthogonalität, die in ihr aufzufinden ist. Diese Eigenschaften würden bei einer Lorentztransformation nicht mehr bestehen bleiben. Daß das spezielle Relativitätsprinzip trotzdem praktisch in allen Fällen zutrifft, liegt darin begründet, daß nicht die Stoßstrahlung, sondern die Wellenstrahlung experimentell erkennbar ist, diese Strahlung aber die Anwendung der Lorentztransformation tatsächlich zuläßt [1]).

[1]) Allerdings auch nicht prinzipiell. Wir haben ja bereits darauf hingewiesen, daß infolge des kleinen, praktisch unmerkbaren Unterschiedes zwischen $\nu$ und $\nu'$ eine für alle Frequenzen verschiedene, etwas unter der Lichtgeschwindigkeit bleibende Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Wellen herauskommt, wodurch eine Invarianz gegenüber der Lorentzformation nicht mehr besteht. Es kommt eben der Lorentztransformation nur in einer unendlichen euklidischen Welt eine prinzipielle Bedeutung zu, nicht mehr aber in einer sphärisch gekrümmten, deren Linienelement durch diese Transformation nicht unverändert bleibt.

Wir wenden uns jetzt der Wellenstrahlung zu, welche von dem Augenblick an einsetzt, wo der äußere Impuls aufgehört hat. Diesen Zeitpunkt wollen wir mit $t = \sigma$ bezeichnen. Von diesem Augenblick an führt der Koeffizient von $\varphi_\nu(s)$ reine Sinusschwingungen aus. Bedienen wir uns der bequemen komplexen Schreibweise, so können wir setzen:

$$Q_\nu(t) = A_\nu e^{i\nu t} + B_\nu e^{-i\nu t}, \tag{9}$$

wo $A_\nu$ und $B_\nu$ zwei Konstanten bedeuten, die konjugiert komplex sein müssen, damit der Ausdruck reell wird.

Die Wellenstrahlung ergibt sich also für den Fall, daß die anregenden Eigenfunktionen die kugelsymmetrischen sind, in folgender Form:

$$\varphi_\nu = \frac{1}{\sin r}(A_\nu e^{i\nu t} + B_\nu e^{-i\nu t})\frac{e^{i\nu r} - e^{-i\nu r}}{2i}. \tag{10}$$

Fassen wir die Glieder mit $t - r$ und $t + r$ in eins zusammen, so können wir schreiben [1]):

$$\varphi_\nu = \frac{-A_\nu e^{i\nu(t-r)} + B_\nu e^{-i\nu(t-r)}}{2i\sin r} + \frac{A_\nu e^{i\nu(t+r)} - B_\nu e^{-i\nu(t+r)}}{2i\sin r}. \tag{11}$$

Die erste Summe bedeutet einen divergierenden Wellenzug, die zweite einen konvergierenden. Unsere Strahlung setzt sich also zusammen aus divergierenden und konvergierenden Kugelwellen, die miteinander interferieren und stehende Wellen erzeugen. Die Erregungsfunktion der divergierenden Welle ist folgende Funktion der Zeit:

$$\frac{1}{2i}(-A_\nu e^{i\nu t} + B_\nu e^{-i\nu t}) = \frac{1}{2}\left[A_\nu e^{i\left(\nu t + \frac{\pi}{2}\right)} + B_\nu e^{-i\left(\nu t + \frac{\pi}{2}\right)}\right]. \tag{12}$$

Abgesehen vom unwesentlichen Faktor $\frac{1}{2}$ bekommen wir also die Erzeugungsfunktion der divergierenden Welle, indem wir die Schwingung des Äthers um eine Viertelwellenlänge nach rückwärts schieben. Die Erzeugungsfunktion der konvergierenden Welle ist nur ihrem Vorzeichen nach von der anderen verschieden, entsteht also, wenn die Ätherschwingung um eine Viertelwellenlänge nach vorn verschoben wird.

Bedenken wir nun, daß bei jeder praktisch monochromatischen Schwingungserregung des Äthers nicht nur eine einzige, sondern eine sehr große Anzahl von benachbarten Eigenfunktionen beteiligt ist, so müssen alle diese Erregungsfunktionen übereinander superponiert werden,

---

[1]) In reeller Schreibweise erscheinen die Gleichungen (10) und (11) in folgender Gestalt ($C_\nu$ = Amplitude, $\psi_\nu$ = Phase):

$$\varphi_\nu = C_\nu \sin(\nu t + \psi_\nu)\frac{\sin \nu r}{\sin r} = \frac{C_\nu \cos[\nu(t-r) + \psi_\nu]}{\sin r} - \frac{C_\nu \cos[\nu(t+r) + \psi_\nu]}{\sin r}.$$

wodurch eine Dämpfung und zeitliche Begrenzung der Wellen entsteht. Wir wollen die resultierende Funktion als „Wellenerregung" bezeichnen und für sie den Buchstaben $F(t)$ gebrauchen:

$$F(t) = \tfrac{1}{2}\sum_{\nu}\left[A_\nu e^{i\left(\nu t+\frac{\pi}{2}\right)} + B_\nu e^{-i\left(\nu t+\frac{\pi}{2}\right)}\right]. \tag{13}$$

Mit Hilfe dieser Funktion drückt sich dann die Wellenstrahlung folgendermaßen aus:

$$\varphi = \frac{F(t-r) - F(t+r)}{\sin r}. \tag{14}$$

Über den zeitlichen Verlauf der Erregungsfunktion $F(t)$ läßt sich a priori gar nichts aussagen. Das hängt ganz davon ab, mit welcher Amplitude und Geschwindigkeit nach Ablauf der Stoßperiode der Äther für die einzelnen $\nu$-Werte seine Schwingungen anfängt. Es kommt also ganz auf die Art der Impulse an, die durch die einzelnen Eigenfunktionen auf den Äther übertragen werden. Auch die zeitliche Begrenzung der Wellenerregung wird dadurch bedingt. Je nachdem aber, wie diese zeitliche Begrenzung gegenüber dem Zeitpunkt des Stoßes orientiert ist, wird der Verlauf der Wellenstrahlung in seinem Anfangsstadium wesentlich beeinflußt. Wir dürfen nämlich nicht vergessen, daß unsere Lösung (14) erst vom Augenblick $t = \sigma$ an, nämlich nach Beendigung des Stoßes, in Kraft tritt, von $t = 0$ bis $t = \sigma$ haben wir ja die Stoßstrahlung. Wir unterscheiden drei Fälle.

Fall A. Die Wellenerregung ist bereits vor dem Ende des Stoßes abgeklungen. Die dann obwaltenden Verhältnisse werden durch Fig. 2 veranschaulicht. Die Strahlung fängt mit einer abgebrochenen Emissionswelle an. Die Welle bildet sich vollständig erst für Radien aus, die größer sind als $OA$. Zwischen $A$ und $B$ erreicht die Welle zeitlich nicht ihre volle Ausdehnung, wodurch die Intensität des Lichtes geschwächt wird. Dieselbe nimmt gegen $B$ kontinuierlich bis Null ab. Für Radien, die kleiner als $OB$ sind, ist eine Wellenstrahlung überhaupt nicht vorhanden. Verfolgen wir die Fortpflanzung der Strahlung auf große Entfernungen, so erkennen wir, daß die Welle den Äquator der Welt erreicht, da zu einer konvergierenden wird, zum Gegenpol gelangt, sich da unter Phasenwechsel überschlägt, dann wieder zum Ausgangspunkt zurückkehrt, wo wieder ein Phasenwechsel eintritt und sich der Vorgang beliebig oft wiederholt. Doch kommt diesem Verfolgen der Strahlung auf große Räume und Zeiten hinaus praktisch keine Bedeutung zu, da, wie bereits früher hervor-

gehoben, die Unebenheiten der Metrik eine diffuse Zerstreuung der Strahlung eintreten lassen.

**Fall B. Die Wellenerregung fängt erst an, wenn der Stoß bereits aufgehört hat.** Wir erhalten dann das Bild der Fig. 3. Die Strahlung fängt mit einer abgebrochenen konvergierenden Welle an. Dieselbe bildet sich erst voll aus für Radien, die kleiner sind als $OA$. Zwischen $A$ und $B$ bildet sich zeitlich nur ein Teil der Schwingungen aus. Außerhalb $OB$ ist ursprünglich überhaupt keine

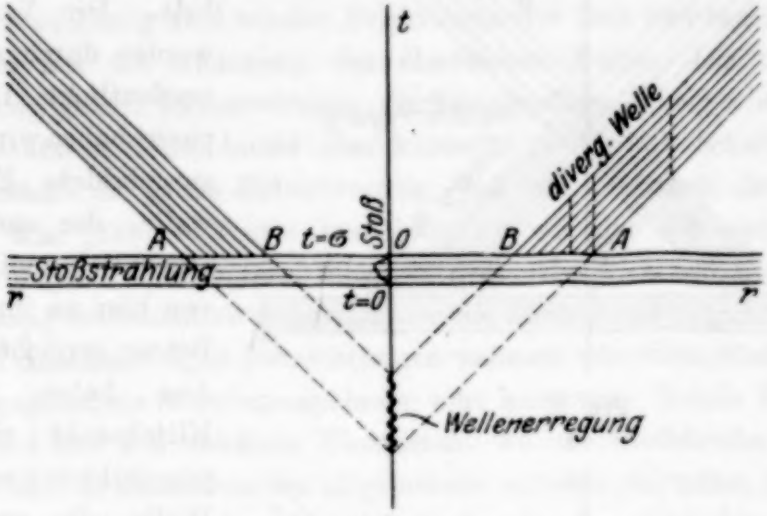



Fig. 2.

Strahlung da. Die konvergierende Welle erreicht dann den Nullpunkt und geht unter Phasenwechsel in eine vollständig entwickelte Emissionswelle über.

**Fall C. Das Ende des Stoßes fällt zeitlich zwischen Anfang und Ende der Wellenerregung.** Hier haben wir es offenbar mit einer Kombination der beiden ersten Fälle zu tun, die Strahlung beginnt gleichzeitig mit einer abgebrochenen konvergierenden und einer abgebrochenen divergierenden Welle.

Handelt es sich nun insbesondere um einen sehr kurzen Stoß, dessen Dauer klein ist gegenüber der Schwingungsdauer, so daß wir ihn als Momentanimpuls betrachten können, so läßt sich unsere Analyse noch weiterführen. In diesem Fall ist die Stoßdauer praktisch $= 0$ zu setzen und der Äther fängt seine Schwingung zur Zeit $t = 0$ mit einer reinen Sinuswelle an. Bei der Verschiebung um $\pi/2$ wird daraus eine Kosinuswelle. Da dasselbe für alle $\nu$-Werte gilt, erkennen wir, daß die Funktion $F(t)$ jetzt durch eine Fouriersche reine Kosinusreihe

bestimmt wird. Die Wellenerregung ist also eine gerade Funktion der Zeit, ihr Verlauf ist symmetrisch in bezug auf den Zeitpunkt des Stoßes. Es fällt somit der Anfang der Wellenerregung um geradesoviel vor den Moment des Stoßes, wie das Ende nach diesen Moment. Der hier vorliegende Fall realisiert somit die unter *C* aufgezählte Möglichkeit. Die Verhältnisse werden durch die Fig. 4 verdeutlicht. Im Mittelpunkt haben wir eine halb ausgebildete Emissionswelle, die nach *A* zu allmählich zunimmt und von hier an ihren vollen Betrag erreicht. Außerdem haben wir im Mittelpunkt eine halb ausgebildete konvergente Welle, die nach *A* zu stetig abnimmt und über *A* hinaus verschwindet. Die konvergierende Welle ergänzt gerade den fehlenden Teil der Emissionswelle, so daß die gewöhnlichen Intensitätsverhältnisse im Durchschnitt unverändert bleiben.

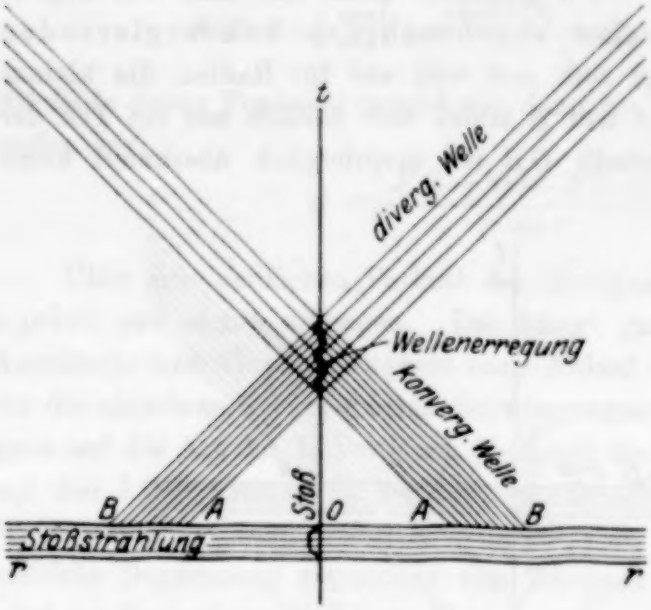



Fig. 3.

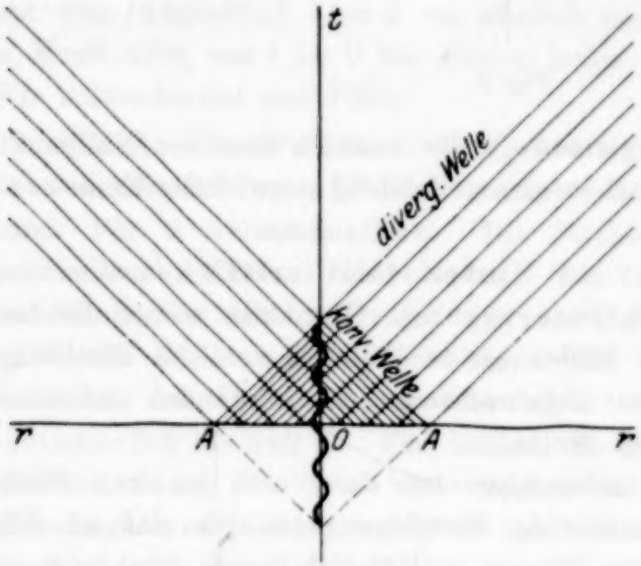



Fig. 4.

Die bei den Quantensprüngen der Elektronen ausgesandten Emissionslinien zeigen bekanntlich eine sehr große Linienschärfe und eine dementsprechend große Interferenzfähigkeit. Wir müssen hier für die Wellenerregung mit einer Lebensdauer von eventuell mehreren Metern Lichtzeit rechnen, die konvergierende Welle müßte sich also in durchaus meßbaren Entfernungen ausbilden, und

diese charakteristische Folgerung der Theorie dürfte unter geeigneten Bedingungen der experimentellen Prüfung zugänglich sein.

Nur dürfen wir nicht vergessen, daß es uns hier vorläufig nur um die Lösung der skalaren Potentialgleichung zu tun war, während das elektromagnetische Strahlungsfeld außer dem skalaren noch durch ein vektorielles Potential bestimmt wird. Auch da können wir prinzipiell genau so vorgehen wie bei der skalaren Gleichung. Wir haben die „Eigenvektoren" des vektoriellen Differentialausdrucks $\Delta \Phi_i$ zu bestimmen und eine Entwicklung nach diesen vorzunehmen [1]). Die Koeffizienten dieser Entwicklung sind wieder Funktionen der Zeit und bestimmen sich auch hier aus der Gleichung der elastischen Feder. Die tatsächliche Aufstellung dieser Eigenvektoren dürfte allerdings weniger einfach sein als im skalaren Falle, bietet aber keinerlei prinzipielle Schwierigkeiten. Auch besteht die große Erleichterung, daß wir praktisch die Lösungen nur für sehr große $\nu$-Werte brauchen, wo wir also mit asymptotischen Entwicklungen durchkommen, die sogar wahrscheinlich nur auf elementare Funktionen, insbesondere trigonometrische Funktionen führen.

Bei unseren obigen Betrachtungen nahmen wir einen Stoßimpuls an, dem gegenüber die Schwingungsdauer sehr kurz war. Solche Verhältnisse liegen vor bei den leichten Elementen, wo die Stoßstrecke von einer Quantenbahn in die andere im allgemeinen kurz ist gegenüber der Wellenlänge. Beim Fortschreiten im periodischen System nach den schwereren Elementen zu ändern sich aber die Verhältnisse sehr erheblich, da die Stoßstrecke mit dem Quadrat der Ordnungszahl $Z$ des Elementes zunimmt, während die Wellenlänge in demselben Verhältnis abnimmt. Im Gebiet der Röntgenstrahlen ist bereits die Stoßstrecke sehr groß geworden gegenüber der Wellenlänge. Da kann also von einem Momentanstoß keine Rede mehr sein.

Durch einen einfachen Kunstgriff läßt sich aber der allgemeine Fall eines Dauerimpulses auf den elementaren Fall des Stoßimpulses zurückführen. Wir zerlegen den Weg des Elektrons in lauter kleine Teile und superponieren die Wirkung der einzelnen, nunmehr als momentan zu betrachtenden Stöße. Tatsächlich können wir der Gleichung (7) auch folgenden Sinn geben: „Ein Momentanimpuls von der Größe $P_\nu dt$ erzeugt eine reine Sinuswelle von der Amplitude $\frac{1}{\nu} P_\nu dt$." In der Tat, be-

[1]) Vgl. hierzu meine Arbeit in der ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925, insbesondere Gleichung (58) auf S. 130. Diese Gleichung behält für Tensoren beliebig hoher Ordnung, also auch für Vektoren ihre Gültigkeit.

trachten wir den Momentanimpuls $P_r(\tau)\,dt$ im Zeitpunkt $\tau$, so erzeugt dieser eine Erregung von der Größe:

$$\frac{1}{\nu} P_r \sin \nu(t-\tau)\,d\tau \quad \text{für} \quad t > \tau,$$

und integrieren wir über alle Momentanimpulse, so kommen wir gerade zu der Formel (7). Durch diese Methode wird die Stoßstrahlung überhaupt umgangen und jede Strahlung kann als Superposition von lauter Wellenstrahlungen betrachtet werden.

Auf das bewegte Elektron angewandt, ergibt sich hieraus eine eigentümliche Methode zur Berechnung der durch die Bewegung hervorgerufenen Strahlung. Wir müssen längs der ganzen Bahn des Elektrons lauter ruhende Oszillatoren aneinanderreihen, deren Ladung für alle mit derselben Amplitude pulsiert (vorausgesetzt, daß während der Bewegung keine innere Veränderung des Elektrons eintritt), aber mit einer Phasenverschiebung, die bedingt wird durch die Zeit, die das Elektron von Punkt zu Punkt gebraucht. Integrieren wir über alle diese Oszillatoren, so ergibt sich eine von der klassischen gänzlich abweichende räumliche Verteilung der Strahlung, um so abweichender, je größer die zurückgelegte Strecke ist gegenüber der Wellenlänge. Bei geradlinigem Stoß und großer Stoßstrecke erhalten wir ein scharf ausgeprägtes Maximum in Richtung der Bewegung, falls die Geschwindigkeit des gestoßenen Elektrons die Nähe der Lichtgeschwindigkeit erreicht. Das Elektron strahlt dann im wesentlichen nur nach vorn und repräsentiert eine Art „Nadelstrahl".

Es bleibt aber im Sinne unserer Theorie problematisch, ob dieser Berechnung bei Voraussetzung eines starren Elektrons überhaupt eine tiefere Bedeutung zukommt. Wir bemerkten ja bereits, daß die Wellenlänge einer Strahlung einzig nur dadurch bedingt wird, welche Eigenfunktionen in der Entwicklung der Ladungsverteilung mit besonders großer Amplitude vertreten sind. Wir kommen also zu der Schlußfolgerung, daß die Wellenlänge durch Vorgänge bestimmt wird, die sich bereits innerhalb des Elektrons als Individualität abspielen. Im Falle einer dem Verfasser als plausibler erscheinenden Oberflächensingularität ist die geometrische und physikalische Beschaffenheit der Oberfläche das Ausschlaggebende für die Koeffizienten der Reihenentwicklung. So können wir also für die Quantenstrahlung folgendes allgemeine Bild entwerfen: Jedem Quantenzustand entspricht eine bestimmte Form und Ladungsverteilung eines Elektrons als Gleichgewichtszustand. Wird das Elektron aus einer Quantenbahn in eine andere geworfen, so stellt sich die Ladung

in die neue Gleichgewichtslage um. Bei dieser Umstellung der Koeffizienten wird aber der Äther durch Stoß in Schwingungen gesetzt, ebenso wie das bei der Bewegung des Elektrons der Fall ist. Welche von diesen beiden möglichen Ursachen die Hauptquelle der Strahlung ist oder inwieweit sie zusammenwirken, läßt sich a priori nicht übersehen. Ebenso können wir vorläufig nichts darüber aussagen, warum gerade eine so kleine Gruppe von Eigenfunktionen bei dieser Umstellung in Tätigkeit tritt, wie das aus der so äußerst scharf monochromatischen Beschaffenheit der Quantenemission gefolgert werden muß. Es sind dies Probleme, die bereits einem anderen Gebiet angehören: dem Wirkungskreis des „Hamiltonschen Prinzips", welches für die „dynamische Kopplung" zwischen Äther und Materie verantwortlich zu machen ist. Die Feldgleichungen allein können über die Ladungsverteilung nichts aussagen; vielmehr muß eine bestimmte Ladungsverteilung bereits als gegeben vorliegen.

So stehen wir hier vor einer Auffassung, die ihren allgemeinen Prinzipien und ihrem Programm nach eindeutig festgelegt in allen Einzelheiten noch weiter ausgebaut werden muß. Wir möchten trotzdem vermuten, daß die vielen Widersprüche, die zwischen der klassischen Theorie und dem wirklichen Verlauf der Strahlungserscheinungen bestehen, auf dem hier eingeschlagenen Wege letzten Endes ihrer Lösung nähergebracht werden[1]). Wir möchten darauf hinweisen, daß unsere Entwick-

[1]) Wir wollen hier noch einen naheliegenden Einwand erörtern, dessen Besprechung zugleich geeignet ist, die charakteristische Abweichung der neuen Auffassung von der alten hervorzuheben und darüber aufzuklären, warum die klassische Theorie bei den makroskopischen Vorgängen zu richtigen Resultaten führt. Man kann folgendermaßen argumentieren: Wir sind in der vorliegenden Fassung der Theorie von Anfangsbedingungen ausgegangen, die durchaus den auch sonst üblichen, aus dem Kausalitätsprinzip folgenden Bedingungen entsprechen. Die Lösung der Schwingungsgleichung nach dem klassischen Verfahren mit Hilfe der retardierten Potentiale setzt aber nur diese Anfangsbedingungen voraus. Wie ist es da möglich, zu Resultaten zu kommen, die den Rahmen des retardierten Potentials überschreiten? Die Beantwortung dieser Frage ist in dem Umstand zu suchen, daß die einzelnen Eigenfunktionen, in die wir die Ladungsverteilung entwickelt haben, mit der Entfernung so abklingen, wie $r^{-1}$. Bekanntlich muß aber die Ladungsdichte stärker als $r^{-1}$ gegen Null konvergieren, damit sie überhaupt räumlich lokalisierbar ist. So ist also die Ladung gewissermaßen diffus im ganzen Raume verteilt. Bei der Anwendung des retardierten Potentials denken wir uns aber die Ladung immer auf ein sehr kleines Raumgebiet, nämlich auf das Volumen des Elektrons konzentriert, so daß sie bei den praktisch vorkommenden Entfernungen sogar als Punktladung anzusehen ist. Bei einer diffusen Ladungsverteilung verliert die Methode ihre praktische Brauchbarkeit. Handelt es sich nun um eine große Anzahl von Elektronen und die statistische Zusammenwirkung einer großen Zahl von Elementarvorgängen, so werden die zu verschiedenen $\nu$-Werten gehörenden $\sin \nu r$-Funktionen in ihrer Superposition eine rasch

lungen lediglich Schlußfolgerungen aus der mathematischen Theorie der Integralgleichungen waren, nur unter der einen hypothetischen Voraussetzung, daß der Raum einen endlichen abgeschlossenen Bereich bildet, da ohne diese Voraussetzung das Problem überhaupt mathematisch unbestimmt bleibt. Verfasser bekennt sich zu jener pythagoreischen Weltanschauung, die in der Zahl mehr erblickt als bloß ein formales und be-

---

abklingende Funktion ergeben, so daß in diesem Falle die resultierende Ladungsdichte bereits in kurzer Entfernung auf Null fällt. Hier kann für genügend große Entfernungen mit Recht das retardierte Potential in Anwendung gebracht werden. Bei den Elementarprozessen der Strahlung handelt es sich aber um eine Zusammenwirkung von so wenig Eigenfunktionen, daß die Dämpfung viel zu gering und die Ladung auf ein viel zu großes Volumen verteilt ist, als daß uns das retardierte Potential etwas nützen könnte. Wir erkennen auch hier wieder den charakteristischen Einfluß der Dämpfung, in deren Interpretation sich die neue Auffassung so wesentlich von der klassischen unterscheidet.

Es läßt sich auch sehr schön beobachten, wie unsere von der klassischen so prinzipiell verschiedene Lösung unter geeigneten Bedingungen in die klassische Form sukzessive übergeleitet werden kann. Beteiligen sich bei einem Stoß immer mehr und mehr Eigenfunktionen, so wird die Wellenerregung immer mehr deformiert. Lassen wir die Eigenfunktionen in einer Weise zunehmen, wie es einer räumlich konzentrierten Ladung entspricht, so verliert die Wellenerregung immer mehr aus ihrem periodischen Charakter und ihre zeitliche Begrenzung wird immer kürzer. Je mehr die Ladung auf ein kleines Volumen zusammenrückt, um so mehr ähnelt die Funktion der Wellenerregung dem Verlauf der Impulsanregung. Wird die Ladung auf ein verschwindend kleines Volumen konzentriert, entsprechend den Vorstellungen der Elektronentheorie, so werden die beiden Funktionen: Wellenerregung und Impulsanregung, schließlich identisch. Das ist die klassische Lösung. An Hand unserer Fig. 2 und 3 erkennen wir, daß nun die konvergierende Welle ganz wegfällt und eine Stoßwelle in Form einer divergierenden Kugelwelle in den Raum hinauseilt.

Offenbar kann nun jede Bewegung eines Elektrons aus lauter „Stößen" zusammengesetzt werden, indem man die Bahn in lauter Elementarstücke zerlegt. Wir können also unter allen Umständen den „Stoß" als Elementarvorgang betrachten. Während aber dieser Stoß nach der klassischen Auffassung von einer räumlich dicht konzentrierten Ladung ausgeht, wird er nach der Methode der Eigenfunktionen von einer bestimmten Eigenfunktion auf den Äther übertragen. Wir wollen darum den charakteristischen Kontrast zwischen der alten und neuen Auffassung in folgender Form einander scharf gegenüberstellen:

A) Elementarvorgang nach der Elektronentheorie: Anregung des Äthers durch Stoß von seiten einer räumlich dicht konzentrierten Ladung.

Wirkung: Auslösung einer mit Lichtgeschwindigkeit forteilenden Kugelwelle, deren Verlauf und zeitliche Begrenzung dem anregenden Stoße voll entspricht.

B) Elementarvorgang nach der Methode der Eigenfunktionen: Anregung des Äthers durch Stoß von seiten einer bestimmten Eigenfunktion.

Wirkung: Auslösung einer stehenden Kugelwelle von rein sinusförmigem Verlauf, die mit der Phase 0 beginnend gleichzeitig im ganzen Raum auftritt und zeitlich unbegrenzt fortdauert.

quemes Werkzeug zur Beschreibung der Tatsachen, die vielmehr in der Mathematik die nicht zu umgehende symbolische Sprache der Natur erkennt und eine gewisse Harmonie zwischen mathematischer Ästhetik und realem Sein voraussetzt. Während die Bilder und Modelle, die in den Händen der Forscher von nicht-mathematischer Mentalität hervorragende Dienste leisten und auch für den Fortschritt unentbehrlich sind, wenn es gilt, einen vorerst noch unbekannten mathematischen Zusammenhang zu überbrücken, einer dauernden Veränderung und Anpassung an die jeweiligen Bedürfnisse unterworfen werden müssen: zeigt die Erfahrung, daß mit dem Fortschreiten der mathematischen Erkenntnis zugleich eine immer tiefer dringende Erkenntnis in die Welt der Wirklichkeit parallel läuft. Die Theorie der Integralgleichungen, die bereits auf so vielen Gebieten der mathematischen Physik aufklärend wirkte, scheint ihre Fühler bis in die letzten Elementarvorgänge auszustrecken. Es ist in der Tat wunderbar zu beobachten, wie dieselbe makrokosmische Struktur der Welt, die erst in ungeheuer großen Entfernungen eine kaum merkliche Abweichung von der Euklidizität bedingt, gleichzeitig im Gebiet des Unendlichkleinen, in der Welt der Elektronen, die Vorgänge in entscheidender Weise beeinflußt.

Frankfurt a. M., Februar 1925.

# Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Simon[1]) zu unseren Arbeiten „Über die Nullpunktsentropie usw.“[2]).

Von **A. Eucken** und **F. Fried** in Breslau.

(Eingegangen am 2. März 1925.)

**1. Es wird dargelegt, daß die Kritik des Herrn Simon an unseren Fehlerschätzungen sowie an der Zuverlässigkeit der aus unseren Ergebnissen gezogenen Schlußfolgerungen unzutreffend ist. 2. Von den verschiedenen zurzeit vorliegenden Möglichkeiten einer Deutung der Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz in seiner üblichen Fassung geben wir einer anderen als Herr Simon den Vorzug. 3. Es wird gezeigt, daß wir vorläufig keinen Anlaß haben, die von uns für die Verdampfungswärme und Integrationskonstante $i$ des Wasserstoffs angegebenen Zahlen abzuändern.**

1. In seiner ersten Bemerkung bringt Herr Simon zum Ausdruck, daß es uns nicht gelungen ist, seine Zustimmung zu unseren Fehlerschätzungen zu finden, die für die Beurteilung unseres Endresultates immerhin von einiger Bedeutung sind. Wir haben diese Kritik wohl zum Teil selbst verschuldet, da wir infolge des Wunsches nach einer möglichst knappen Darstellung die Berechtigung unserer einzelnen Angaben über die Fehlergröße nicht genügend ausführlich begründeten. Wir stimmen Herrn Simon insofern zu, als es in der Tat wünschenswert ist, bei einer Anzahl kondensierter Gase die Molwärmen experimentell bis zu tieferen Temperaturen hinab zu verfolgen, als es bisher möglich war, da eine Verkleinerung des durch die Extrapolation nach tiefen Temperaturen bedingten Fehlers der Entropie auf alle Fälle einen Fortschritt bedeuten wird. Zugleich wird dann auch ein definitives Urteil möglich sein, ob unsere gegenwärtigen Schätzungen des mittleren Fehlers der Entropie einigermaßen zutreffend sind oder nicht: Auf Grund der bekannten Eigenschaften des mittleren Fehlers[3]) wäre zu verlangen, daß $^2/_3$ der durch neue Messungen zu gewinnenden Zahlen innerhalb, $^1/_3$ außerhalb der von uns angegebenen Grenzen liegen. Wir sehen einer derartigen Prüfung mit voller Zuversicht entgegen. Da es aber zweifelhaft ist, ob dieselbe innerhalb kürzerer Zeit möglich sein wird, möge es gestattet

---

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 224, 1925.

[2]) Ebenda **29**, 1, 36, 1924.

[3]) Herr Simon spricht sich nicht deutlich aus, an welchen Fehler er in seinen Ausführungen denkt. An einer Stelle (S. 224) ist von dem „maximalen Fehler“ die Rede, einem Begriff, den der Physiker im allgemeinen zu vermeiden pflegt, da derselbe bekanntlich nicht definitionsmäßig festzulegen ist.

sein, das oben erwähnte Versäumnis hier nachzuholen und etwas näher darauf einzugehen, wie hoch der Fehler der Entropie einzuschätzen ist, wenn man die Temperaturkurve der Molwärmen (im folgenden als $C$-$T$-Kurve bezeichnet) bei mehratomigen Körpern aus gemessenen Gebieten, etwa von einem Werte von 3 cal abwärts [1]), nach tiefen Temperaturen zu extrapoliert.

Die Erfahrung lehrt, daß die $C$-$T$-Kurve bei mehratomigen, insbesondere bei hochatomigen Körpern häufig innerhalb weiter Temperaturgebiete nahezu linear verläuft [2]). Schneidet nun die geradlinige Verlängerung dieses Teiles der Kurve die positive $C$-Achse (Beispiel $H_2O$ zwischen 80 und 120°), so ist keine sichere Extrapolation nach tiefen Temperaturen zu möglich. Schneidet aber die Verlängerung eines (zwischen 3 und 4 cal) nahezu geradlinigen Teiles der $C$-$T$-Kurve die positive $T$-Achse — dieser Fall ist weitaus der häufigere —, so liegen die Verhältnisse für eine Extrapolation erheblich günstiger. Geht man von einer Molwärme (nicht Atomwärme) von 3 bis 4 cal aus, so nähert sich in vielen Fällen die $C$-$T$-Kurve mit dauernd abnehmender Neigung ohne Wendepunkt dem Nullpunkt; zuweilen findet zunächst noch eine schwache Zunahme und später erst eine Abnahme der Neigung statt (ein Wendepunkt). Bei der Durchsicht des gesamten uns zugänglichen Materials ist es uns aber nicht gelungen, auch nur einen Fall zu finden, bei dem unterhalb einer Molwärme von 3 cal zwei Wendepunkte (von oben herkommend: zunächst eine Abnahme, dann Zunahme, schließlich wieder Abnahme der Neigung) vorhanden sind. Zufolge dieser Regel bleibt der Einfluß der langsamen Schwingungen polymerisierter Molekeln usw. bei mehratomigen Körpern tatsächlich in engeren Grenzen, als es der Fernstehende nach den Ausführungen des Herrn Simon erwarten muß [3]). Durch sie scheidet auch der interessante, von Herrn Simon heran-

---

[1]) In der Mehrzahl der Fälle liegen Messungen bis zu erheblich kleineren Werten der Molwärme vor.

[2]) Hierauf weist u. a. Herr Simon selbst hin (Ann. d. Phys. **68**, 269, 1922). — Zunächst möchte man gerade bei hochatomigen Körpern infolge des Vorhandenseins verschiedener atomarer und molekularer Frequenzen wohl eher einen wellenförmigen Verlauf der $C$-$T$-Kurve erwarten; der tatsächlich in der Regel zu beobachtende lineare Verlauf zeigt daher eine starke Unschärfe der einzelnen Frequenzen an.

[3]) Der von Simon geäußerten Annahme des Auftretens besonders langsamer Torsionsschwingungen der Molekeln im festen Zustand vermögen wir nicht zuzustimmen; bei früherer Gelegenheit (Jahrbuch f. Rad. u. Elektr. **16**, 364, 1920) wurde vielmehr die Ansicht vertreten, daß Torsionsschwingungen der Atome und Molekeln in festen Körpern sehr unwahrscheinlich seien.

gezogene Fall des einatomigen Quecksilbers für die Beurteilung mehratomiger Körper aus; würde man nämlich die Hg-Kurve durch Verkürzung bzw. Verlängerung des $T$-Maßstabes derart transformieren, daß sie sich bei $C = 3$ cal mit der eines kondensierten Gases, etwa des $N_2$, deckt, und würde man annehmen, daß dessen $C$-$T$-Kurve nach tiefen Temperaturen wie die des Hg verlaufe, so müßte diese zwei Wendepunkte besitzen.

Was nun den durch die Extrapolation bedingten mittleren Fehler anlangt, den wir zu 10 Proz. schätzten, so scheint Herr Simon uns mißverstanden zu haben, wenn er glaubt, diese Angabe bedeute, der Fehler der Molwärmen solle überall 10 Proz. betragen. In Wirklichkeit ist er bei höheren Temperaturen in unmittelbarer Nähe der Messungen sicherlich kleiner, bei tiefen Temperaturen nimmt er aber erheblich zu. Nun kommt es bei der Berechnung gar nicht auf die Molwärme, sondern auf die Entropie an; bei dieser fallen aber die größeren Molwärmen bedeutend mehr ins Gewicht als die kleineren. Die wirklichen Molwärmen mögen daher bei den tiefsten Temperaturen tatsächlich um Hunderte von Prozenten von dem von uns als wahrscheinlich angenommenen Verlauf der $C$-$T$-Kurve abweichen; für die Entropie, auf die es allein ankommt, fällt dies praktisch nicht mehr ins Gewicht. Man überzeugt sich (etwa an den Beispielen $H_2O$, $NH_3$, $NO$) leicht, daß es vollständig genügt, die Molwärme bis etwa 1 cal hinab zu kennen, um den durch eine weitere Extrapolation bedingten Fehler der Entropie ($\Delta i_2$) gegenüber ihren sonstigen Fehlern praktisch vernachlässigen zu können. Einem Fehler $\Delta i_2$ der Entropie von 10 Proz. entspricht nun ein Fehler von etwa 20 Proz. der Molwärme bei einem Wert von 1 cal, wenn dieselbe bei 3 cal noch gemessen ist und daher dort noch als richtig angesehen werden kann. Würde man nun lediglich auf eine innerhalb gewisser Grenzen willkürliche graphische Extrapolation od. dgl. angewiesen sein, so wäre es wohl gerechtfertigt, dieses Fehlermaß als zu gering bemessen zu beurteilen. Tatsächlich scheinen aber die Molwärmen sämtlicher bisher untersuchter kondensierter Gase bei tiefen Temperaturen recht gut dem Debyeschen Gesetz zu folgen, wenn man dasselbe auf die ganze Molekel, nicht auf die Atome, wie es früher gelegentlich versucht wurde, bezieht. Diese von uns eingehend besprochene Erfahrung[1]) bietet eine Richtschnur für die Extrapolation, die die Willkür ganz erheblich einengt und die angegebene Fehlergröße als vollkommen berechtigt erscheinen läßt. Die Möglichkeit,

[1]) ZS. f. phys. Chem. **112**, 479, 1924.

daß in einzelnen Fällen Ausnahmen auftreten, ist natürlich nicht zu leugnen, diesem Umstand trägt aber der Begriff des mittleren Fehlers automatisch Rechnung.

Wenn wir somit keinen Anlaß zu haben glauben, unsere Fehlerangaben irgendwie zu ändern[1]), so ist es doch von Interesse zu prüfen, wie sich das Endergebnis gestalten würde, wenn man den durch die Extrapolation der Molwärmen bedingten Fehler erheblich vergrößerte.

Der Anschaulichkeit wegen sei ein konkreter Fall, der Stickstoff, besprochen, bei dem die Molwärme bis nahezu 3 cal hinab gemessen ist und bei dem $\Delta i_3$ zu 0,03 angegeben wurde. Es sei nun die Möglichkeit ins Auge gefaßt, daß die $C$-$T$-Kurve des $N_2$ nicht der Debyeschen Funktion folge, sondern ebenso verlaufe, wie sie Herr Simon beim Hg kürzlich ermittelte. Die Integrationskonstante der Dampfdruckkurve des Quecksilbers erfährt gegenüber der bisherigen Verwendung der Debyeschen Funktion durch die neuen Simonschen Messungen eine Erhöhung von 1,83 auf 1,95, also von 0,12 (in den üblichen Einheiten). Wenn somit die $C$-$T$-Kurve des $N_2$ nicht, wie angenommen, der Debyeschen Funktion folgte, sondern ebenso wie die des Hg verliefe, so würde sich hierdurch die Größe $i$ auch beim $N_2$ um 0,12 ändern. Es möge nun zunächst einem derartigen, dem Hg analogen Verlauf der $C$-$T$-Kurve des $N_2$ eine Wahrscheinlichkeit von 5 Proz. zugeschrieben werden (in Wirklichkeit liegt nach den obigen Ausführungen wegen des Auftretens zweier Wendepunkte hierzu keinerlei Anlaß vor). Dies würde besagen, daß der von uns zu 0,03 angegebene Fehler auf 0,06 erhöht, also verdoppelt werden muß, da bekanntlich der zweifache mittlere Fehler einen Wahrscheinlichkeitsbereich von etwa 95 Proz. umfaßt. Verdoppelt man dementsprechend auch bei den übrigen von uns untersuchten Substanzen den Fehler $\Delta i_3$ und fragt nach dem Gesamtfehler $\Delta i$, so ergibt sich gegenüber unseren Angaben beim $H_2$, $J_2$, NO, $CO_2$ und $NH_3$ überhaupt keine merkliche Änderung, beim $N_2$, $O_2$, $Cl_2$, CO, HCl, HBr tritt eine Vergrößerung von $\Delta i$ um 10 bis 40 Proz., nur beim HJ und $CH_4$ eine solche

[1]) Für die Tatsache, daß die Willkür bei der Extrapolation der Molwärmen mehratomiger Körper weniger groß ist, als Herr Simon vermutet, und daß unsere diesbezüglichen Fehlerschätzungen annähernd zutreffend sein dürften, spricht unter anderem auch der Umstand, daß die von A. Langen (ZS. f. Elektrochem. **25**, 25, 1919) mitgeteilten $i$-Werte, soweit dieselben aus der Dampfdruckkurve (unter Annahme des gleichen $C_{p_0}$-Wertes wie bei uns) berechnet wurden, mit unseren Werten innerhalb des von uns angegebenen Fehlerbereiches übereinstimmen, obgleich Fräulein Langen die Extrapolation der Molwärmen nach tiefen Temperaturen zu auf eine andere Weise vornahm als wir.

von etwa 75 Proz. ein. Gerade diese beiden Fälle mußten aber ohnehin individuell behandelt werden, da hier das sonstige Schema (Annahme von 10 Proz. Fehler) nicht anwendbar war. Die Vergrößerung des Gesamtfehlers $\Delta i$ ist somit gerade bei denjenigen Substanzen, die in gut untersuchten Gleichgewichten eine Rolle spielen, so geringfügig, daß sämtliche Zahlenangaben unserer S. 66 wiedergegebenen Haupttabelle sich nur wenig ändern, und daß die aus ihr gezogenen Schlußfolgerungen daher in vollem Umfang aufrechtzuerhalten sind.

Auch wenn man noch weiter geht und den von uns angenommenen Fehler $\Delta i_2$ vervierfacht (dies würde besagen, daß man einen dem Hg analogen Verlauf der $C$-$T$-Kurve des $N_2$ eine Wahrscheinlichkeit von 33 Proz. zuschreibt), wird das eigentliche Endergebnis, die Feststellung des Versagens des Nernstschen Theorems in seiner ursprünglichen Fassung, in keiner Weise beeinträchtigt. Hierbei legen wir besonderen Wert auf die am genauesten untersuchten chemischen Gleichgewichte, insbesondere die der $NH_3$- und $H_2O$-Bildung. Beim $NH_3$ ergab sich die Differenz der Mittelwerte der beiden nach dem Nernstschen Wärmesatz gleichzusetzenden Größen $i_k$ und $\Sigma i$ zu $-7{,}04 \pm 0{,}10 - 8{,}34 \pm 0{,}16$ [1]) $= 1{,}30 \pm 0{,}26$ (in den üblichen Einheiten). Dabei bedeutet aber $\pm 0{,}26$ nicht den mittleren, sondern einen erheblich größeren Fehler, denn die Wahrscheinlichkeit, daß etwa der Wert $-7{,}14$ überschritten wird, beträgt etwa $^1/_6$, die Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig der Wert 8,18 unterschritten wird, beträgt daher $^1/_6 \cdot {}^1/_6 = {}^1/_{36}$, also etwa 3 Proz. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Differenz außerhalb des Bereiches 1,04 bis 1,56 fällt, beträgt hiernach nur 6 Proz., was etwa dem doppelten mittleren Fehler entspricht. Denkt man sich nun $\Delta i_2$ überall vervierfacht, so erhält man bei den einzelnen Komponenten für den Gesamtfehler $\Delta i$ beim $N_2$: $\pm 0{,}13$, beim $H_2$: $\pm 0{,}04$, beim $NH_3$: $\pm 0{,}06$. Der Gesamtfehler der Summe $\Sigma i$ beträgt dann: $\sqrt{0{,}13^2 + (3 \cdot 0{,}04)^2 + (2 \cdot 0{,}06)^2} = 0{,}22$ (anstatt 0,16). Der doppelte mittlere Fehler der Differenz $i_k - \Sigma i$ ergibt sich nunmehr zu $\pm 0{,}32$ anstatt $\pm 0{,}26$. Die Wahrscheinlichkeit, daß die Differenz kleiner als 1,0 sei, ist hiernach nur auf etwa 3 Proz. einzuschätzen. Da es sich bei dieser Differenz um Logarithmen handelt, besagt dies, daß der nach dem Nernstschen Wärmesatz berechnete $K_p$-Wert sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit von dem gemessenen um mindestens eine Zehnerpotenz unter-

[1]) In der S. 66 wiedergegebenen Tabelle ist anstatt des Fehlers 0,16 irrtümlich der Wert 0,09 benutzt worden.

scheidet. Bei der Mehrzahl der übrigen Gleichgewichte, insbesondere bei der Dissoziation des Wasserdampfes, liegen die Verhältnisse ähnlich, wenn auch nicht ganz so auffällig wie beim $NH_3$; auch hier vermag selbst eine Vervierfachung des Fehlers $\Delta i_2$ die gefundene Diskrepanz mit dem Nernstschen Wärmesatz nicht zu beseitigen.

In diesem Befund, der ohne weiteres bereits aus unserer früheren Veröffentlichung zu entnehmen war, erblickt nun Herr Simon das eine Mal „in großen Zügen eine schöne Bestätigung" des Nernstschen Wärmesatzes, das andere Mal erklärt er, es sei wohl gegenwärtig verfrüht, „irgend etwas Sicheres auszusagen". Wir glauben nunmehr, ein Urteil den Fachgenossen überlassen zu dürfen, ob diese beiden (sich zum Teil sogar widersprechenden) Aussagen berechtigt sind oder nicht.

2. Besprechungen zwischen verschiedenen Fachgenossen, die im Zusammenhang mit meinem vorjährigen Innsbrucker Vortrag stattfanden und an denen sich auch Herr Simon beteiligte, führten im Anschluß an frühere Untersuchungen Schottkys und in Übereinstimmung mit den vorliegenden Bemerkungen des Herrn Simon im wesentlichen zu dem Ergebnis, daß bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse am ehesten folgende zwei Erklärungsmöglichkeiten der von uns gefundenen Abweichungen vom Nernstschen Wärmesatz anzunehmen sind [1]):

a) Ein von Null verschiedener Wert der Nullpunktsentropie fester Körper, wie er aus Messungen bei höheren Temperaturen durch eine Extrapolation gewonnen wird, entsteht dadurch, daß bei sehr tiefen Temperaturen noch eine bisher nicht erkannte Umwandlung stattfindet, daß aber für die in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes endgültig stabile Modifikation die Nullpunktsentropie im Sinne des Nernstschen Wärmesatzes unbedingt verschwindet.

b) Die Abweichungen sind statistisch durch das Vorhandensein zweier (oder mehrerer) gleichwertiger Orientierungsmöglichkeiten der Molekeln oder Atome beim absoluten Nullpunkt bedingt. Man kann hier, wenn man will, im Prinzip auch von zwei Modifikationen sprechen, aber es besteht zwischen ihnen, ebenso wie bei optischen Isomeren, kein Unterschied der inneren Energie.

Herr Simon tritt vorläufig, ohne objektive Argumente beizubringen, für die Erklärungsmöglichkeit a) ein, durch die die Gültigkeit des Nernstschen Wärmesatzes in seiner bisherigen Gestalt wenigstens für die

[1]) Vgl. z. B. K. F. Herzfeld in dem demnächst erscheinenden Wärmebande der 11. Auflage des Müller-Pouilletschen Lehrbuches der Physik (zweite Hälfte, Kap. 8, § 3).

bei $T = 0$ endgültig stabilen Modifikationen aufrechterhalten bleibt. Indessen sei gegenüber dieser Auffassung betont, daß hiermit vom Standpunkte derjenigen, die den Nernstschen Wärmesatz (in seiner bisherigen Gestalt) möglichst unverändert beizubehalten wünschen, nicht allzuviel gewonnen ist; jedenfalls ist eine Einschränkung desselben auf eine einzige Modifikation der ursprünglichen und auch heute noch vielfach benutzten Fassung desselben durchaus fremd. Im Gegenteil galt von jeher als ein wesentlicher Bestandteil des Nernstschen Satzes gerade die Aussage, daß für sämtliche stabile und instabile Modifikationen eines Körpers die Nullpunktsentropie gleich groß (eventuell gleich Null) sei.

Bei der Veröffentlichung unserer Zahlenergebnisse hatten wir nur die Erklärungsmöglichkeit b) ins Auge gefaßt; dieselbe scheint uns auch heute noch den Vorzug zu verdienen, und zwar erstens, weil bisher bei den allertiefsten Temperaturen tatsächlich noch keinerlei Andeutungen von Anomalien der Molwärmen, die sich als eine Art Umwandlung deuten ließen, beobachtet wurden. Zweitens, weil die (eventuell extrapolierte „scheinbare") Nullpunktsentropie dort, wo sie von Null verschieden ist, nicht, wie man es nach Annahme a) erwarten sollte, beliebige Werte, sondern fast stets den Wert $R \ln 2$ zu besitzen scheint. Allerdings wiesen wir bereits darauf hin, daß die gegenwärtig erreichte Genauigkeit noch kein völlig sicheres Urteil zuläßt, ob der Zahlenwert $R \ln 2$ in allen Fällen genau erreicht wird [1]). Eine Entscheidung hierüber wird durch erweiterte und mit gesteigerter Genauigkeit ausgeführte Messungen möglich sein. Ein weiterer Vorteil der Erklärungsmöglichkeit b) scheint uns darin zu bestehen, daß der ursprüngliche Nernstsche Wärmesatz nicht auf gewisse, nur in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunktes stabile Modifikationen beschränkt zu werden brauchte, sondern sich wenigstens für sämtliche kristallisierte Modifikationen allgemein aufrechterhalten ließe, man hätte ihm dann nur eine etwas erweiterte Fassung zu geben, indem man ihn wie folgt formuliert: Die Nullpunktsentropie fester (kristallisierter) Körper besitzt den Wert

$$R \ln n \; (n = 1, 2, \ldots).$$

Die Frage, unter welchen Umständen $n$ (im Gegensatz zu dem früher als allgemein gültig angenommenen Fall $n = 1$) die Werte 2, 3 usw. besitzt, läßt sich allerdings vorläufig noch nicht sicher beantworten.

[1]) Vgl. S. 69 unserer Abhandlung.

Es ist nicht ausgeschlossen, daß sich auch Flüssigkeiten (amorphe Körper) in dieses Schema einordnen lassen, etwa indem man $n$ einen relativ hohen Wert gibt[1]).

3. Auch der Kritik des Herrn Simon an unseren Zahlenangaben für $A_0$ und $i$ beim Wasserstoff vermögen wir nicht zuzustimmen. Obgleich wir keinerlei Anlaß hatten, gegen die Art, in der Herr Simon diese Größen berechnete, einen Einwand zu erheben, schien es uns doch zweckmäßig, dieselben durch Heranziehung weiteren Beobachtungsmaterials, und zwar insbesondere der im Leidener Kältelaboratorium mit größter Sorgfalt ausgeführten Dampfdruckmessungen an flüssigem $H_2$ zu ergänzen. Das Ergebnis unserer Berechnung besteht in etwas niedrigeren Werten für $A_0$ und $i$, als sie Herr Simon fand, doch kann von einem eigentlichen Unterschied keine Rede sein, da unsere Werte im allgemeinen noch in die von Herrn Simon selbst angegebenen Fehlergrenzen hineinfallen. Wir trugen den Simonschen Werten bereits durch eine kleine Erhöhung unserer unmittelbaren Ergebnisse Rechnung, halten es aber nach wie vor nicht für gerechtfertigt, nur das Simonsche Ergebnis, nicht aber auch das aus der Dampfdruckkurve erhaltene für das wahrscheinliche Endresultat zu verwerten.

Eine etwas größere, aber auch nur 1 Proz. betragende Diskrepanz ergibt sich allein für die Verdampfungswärme in der Nähe des Siedepunktes. Wir stellen die nach den verschiedenen Methoden bei etwa 20° erhaltenen Ergebnisse noch einmal nebeneinander:

| $T$ | Methode | Messungen ausgeführt von | $A$ |
|---|---|---|---|
| 19,90° | Direkte Messung | Simon | 216,4 |
| 19,94 | | | 216,9 |
| 20,35 | " " | Keesom | 218,5 |
| 20,64 | | | 220,0 |
| 20,0 | Exakte Clausius-Clapeyronsche Gleichung[2]) | Palacios Martinez u. Kamerlingh Onnes | 218,8 |
| | | | 219,0 |
| 19,92 | Thermodynamische Berechnung in Abhandlung II | | 219,1 |
| 20,35 | | | 218,8 |

[1]) Auf das Versagen des Nernstschen Satzes (in seiner ursprünglichen Fassung) für Flüssigkeiten wiesen anscheinend zuerst Lewis und Gibson (Journ. Amer. Chem. Soc. **45**, 93, 1920) hin.

[2]) Die von uns früher zu 219,9 angegebene Zahl ist in der Tat mit einem Rechenfehler behaftet. Wir verwendeten für die hier angegebenen Werte folgende Daten: Molvolumen des Dampfes: 1681,5 bzw. 1682,9 ccm (zur Berechnung dieser Zahlen wurde $p$ (= 0,8974 Atm.) aus der von Palacios Martinez und Kamerlingh Onnes auf S. 41 der Comm. Leiden Nr. 156b angegebenen Formel, $B'$ einmal nach Formel (3a) unserer Arbeit (ZS. f. Phys. **29**, 11, 1924), das andere Mal

Zwar fallen bei der thermodynamischen Berechnung der Verdampfungswärme beim Siedepunkt, wie Herr Simon richtig bemerkt, die Abweichungen des Dampfes vom idealen Gaszustand bereits stark ins Gewicht; da die diesbezüglichen von K. Onnes und de Haas herrührenden Zahlen (nach ihrer Streuung beurteilt) nicht allzu exakt zu sein scheinen, ist zweifellos die Möglichkeit, daß das thermodynamisch berechnete Ergebnis hierdurch merklich entstellt sei, nicht ganz von der Hand zu weisen. Solange aber die thermodynamischen Werte mit den im Leidener Kältelaboratorium erhaltenen direkten Messungsergebnissen im Gegensatz zu den Simonschen Zahlen praktisch vollständig übereinstimmen, scheint uns kein Anlaß vorzuliegen, letzteren den Vorzug zu geben, es sei denn, daß man die absolute Meßgenauigkeit des Herrn Simon a priori ganz erheblich höher (auf mindestens wenige Promille) einschätzt, als die im Leidener Kältelaboratorium erreichte.

Breslau, Physikal.-chem. Inst. d. Techn. Hochschule, 28. Febr. 1925.

unmittelbar aus den Beobachtungen von Kamerlingh Onnes und de Haas (Comm. Leiden Nr. 127c) für 20° ermittelt. — Molvolumen der Flüssigkeit: 28,4 ccm (berechnet aus den in Landolt-Börnsteins Tabellen angegebenen Werten für die Dichte bei 14,81° und 20,6°). — $\frac{dp}{dT}$ ergab sich durch Differentiation der von Palacios Martinez und Kamerlingh Onnes angegebenen Formel (l. c.) zu 0,2735 Atm./Grad. Die Umrechnung der zunächst in ccm-Atm. erhaltenen Verdampfungswärmen auf das kalorische Maß erfolgte durch Multiplikation mit dem Faktor 0,0242.

# Die kontinuierlichen Spektra der Halogene.

Von **W. Steubing** in Aachen.

(Eingegangen am 10. März 1925.)

**Da die Deutung des kontinuierlichen Spektrums am Jod und den anderen Halogenen als Elektronenaffinitätsspektrum neuerdings unhaltbar erscheint, wird eine andere Erklärung dafür gesucht, unter Berücksichtigung spektroskopischer Beobachtungen, daß das Jodatom in Linien- und Bandenspektrum auffällige Unterschiede gegenüber anderen Elementen zeigt, die auf besonderer Instabilität seiner äußersten Elektronenhülle hindeuten.**

Über die sogenannten „kontinuierlichen" Spektra der Gase herrscht noch völlige Unklarheit, trotzdem sie verschiedentlich Aufmerksamkeit erregt haben, und es auch nicht an Versuchen zu ihrer Erklärung gefehlt hat. Schon J. Stark und W. Wien haben gewisse kontinuierliche Spektra in Kanalstrahlen und dergleichen beobachtet und diskutiert, und in neuerer Zeit wurde von J. Franck ein „kontinuierliches" Jodspektrum als Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet. Allein aus Arbeiten der letzten Zeit[1]) scheint nur eins mit Sicherheit hervorzugehen, daß dieses „kontinuierliche Jodspektrum" kein „Elektronenaffinitätsspektrum" sein kann.

Ob man es als modifiziertes verwaschenes Bandenspektrum deuten kann, muß zum mindesten zweifelhaft sein, da es unter Entstehungsbedingungen auftritt, bei denen Bandenspektra sich im allgemeinen ganz anders verhalten, was ihre Gruppierung, die Definition der Banden, Intensitätsverteilung u. a. m. angeht. Viel eher könnte man vermuten, daß das Spektrum als Superposition zweier getrennter Spektra entsteht: zu dem eigentlich kontinuierlichen Spektrum, das unter den verschiedensten Bedingungen erhalten bleibt, was Temperatur des emittierenden Joddampfes und Art der elektrischen Anregung angeht, gesellt sich ein Molekülspektrum, das bei günstigen Bedingungen als solches kenntlich hervortritt, während der kontinuierliche Untergrund bis weit ins Ultraviolett reichend bestehen bleibt. Das Auffallendste an diesem Spektrum des Jods ist jedenfalls, daß es nach der langwelligen Grenze einen jähen Absturz zeigt, eine Erscheinung, die wir in ähnlicher Weise wohl nur

[1]) O. Oldenberg, Über Elementarvorgänge bei Ausstrahlung der Jodbanden. ZS. f. Phys. **25**, 136, 1924, Nr. 2.

noch beim Brom und Chlor[1]) wiederfinden. Dabei ist zu beachten, daß bei letzteren Elementen diese „Grenze“ nach kürzeren Wellen verschoben ist und in irgend einer charakteristischen Beziehung zur Atomnummer des Elements zu stehen scheint.

Ferner ist auffallend, daß wir zwar solche kontinuierlichen Spektra bei bestimmten Entladungsbedingungen auch in anderen Gasen finden, z. B. im Kanalstrahlenlicht des Wasserstoffs, auch beim Sauerstoff, daß aber keins dieser Spektra ähnlich starken Intensitätsabsturz nach langen Wellen besitzt wie eben die Halogene. Vielmehr klingt hier das Spektrum nach langen Wellen in ähnlicher Weise ab, wie bei diesen nur nach kurzen.

Obschon wir gerade über ihre Spektra sehr geringe Kenntnisse haben, was Aufbau, Serien usw. angeht, so kann man aus den einzelnen Arbeiten am Spektrum des Jods schließen, daß seine äußere Elektronenschale besonders „empfindlich“ ist[2]), und zwar rufen sowohl elektrische wie magnetische Felder Wirkungen hervor, die wir bei anderen Elementen bislang nicht oder nur in geringem Grade kennen.

Wenn man weiterhin das Verhalten der verschiedenen Jodspektra unter bekannten äußeren Bedingungen betrachtet, so fällt z. B. auf, daß in einer mit Gleichstrom betriebenen Entladungsröhre das „kontinuierliche“ Spektrum in der positiven Säule neben dem grüngelben Molekülspektrum stark vorhanden ist — nur dem unbewaffneten Auge seiner blauvioletten Farbe halber verborgen.

Dagegen ist es in Fluoreszenz unter keinen Bedingungen aufgefunden worden.

Ferner finden wir es im Spektrum der ersten Kathodenschicht weitaus überwiegend — auch für das bloße Auge — neben Linien des Linienspektrums, und endlich zeigen sich außer ihm im Kanalstrahlenlicht im allgemeinen nur schwache Linien im Spektroskop.

Man kann daraus zunächst nur schließen, daß das Auftreten des Spektrums nicht ans Molekül gebunden ist, aber neben dem Bandenspektrum existieren kann, daß es bei geringstem Energieaufwand — durch Lichtabsorption — niemals erzeugt werden kann, und daß es selbst bei starker Dissoziation und Ionisierung auftritt, ohne mit dem Linien-

[1]) Besondere Mitteilung über das Spektrum des Chlors wird später erscheinen.

[2]) Vgl. die in Kürze in dieser Zeitschrift erscheinende Untersuchung des Verfassers.

spektrum (in der positiven Säule gleich 0) in direkter Beziehung zu stehen.

Bemerkenswert ist auch, daß es im elektrischen Feld (im Kanalstrahlenlicht nach der Methode von J. Stark) verblaßt, während das Linienspektrum — ohne die Banden — unter Veränderungen bestehen bleibt.

Diese Tatsachen sprechen jedenfalls dafür, daß wir es hier mit keinem Molekülspektrum zu tun haben, ebenso, daß man es nicht mit dem normalen Atom-(= Linien-)Spektrum in erkennbare Beziehung bringen kann; und da auch die jeweilige Temperatur[1]) des Joddampfes, die wegen der weitgehenden Dissoziation der Jodmoleküle die Zusammensetzung seiner anderen Spektra deutlich verändert, das „kontinuierliche" Spektrum bei sonst gleichmäßiger Anregung nicht erheblich stört, muß man zur Folgerung kommen, daß freie Elektronen dabei eine besondere Rolle spielen müssen, und es ist die Frage zu lösen, woher dieselben kommen und welche Rolle sie beim Bau des Elementes spielen.

Die Lage und Schärfe der einzelnen Spektrallinien setzt nach unserer heutigen Kenntnis genau definierte Bahnen, d. i. genau begrenzte Energiebeträge voraus, woraus umgekehrt zu folgern ist, daß bei Änderungen des Atomaufbaues (Umlagerungen) solche Elektronensprünge, die keiner bestimmten Quantenbahn zuzuordnen sind, keine monochromatische Emission bedingen können, sondern eine nach Zufall und Wahrscheinlichkeit gehäufte.

Falls man nun berücksichtigt, daß der äußere Elektronenring am Jodatom durch äußere magnetische (elektrische) Felder derartig gestört wird, daß ein zweiatomiges Molekül zum Zerfall angeregt bzw. gezwungen wird, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß eben dieser selbe Ring zu instabil ist, um gegenüber geringen äußeren mechanischen (Stoß) oder elektromagnetischen Kräften sich zu erhalten. Mit dem Zerfall des äußersten Elektronenringes und zwangsläufig dem Streben zur Wiederbildung muß man aber analog der Linienemission eine Lichtemission annehmen, die nicht monochromatisch sein kann, weil das einzelne Elektron eines solchen „zerbrochenen" Ringes zunächst keine eindeutige Energie besitzt, sondern erst annimmt, wenn der vollständige Ring gebildet ist. Außerdem aber ist klar, daß die Gesamtemission

[1]) Bei Temperaturen höher als 700° müssen beobachtete Änderungen am kontinuierlichen Spektrum deshalb mit Vorsicht betrachtet werden, weil die bekannte Durchlässigkeit des erhitzten Quarzglases für Fremdgase zu neuen Molekülbildungen und Veränderungen Anlaß geben können. (Siehe Oldenberg, l. c.)

solcher „unorientierter" Elektronen innerhalb gewisser Grenzen liegen muß, jedenfalls eine langwellige Grenze haben muß, die durch das Atominnere, d. h. die Kraft, welche der Atomrest auf die äußerste Schale wirken läßt, gegeben ist.

Damit scheint mir eine Möglichkeit gegeben, zu erklären, warum bei obengenannten drei Halogenen je ein sogenanntes „kontinuierliches" Spektrum beobachtet ist, das aber eine langwellige Grenze besitzt, die von Element zu Element verschieden und doch relativ scharf definiert ist.

Gewisse Beobachtungen am Linienspektrum des Jods, über die in Kürze berichtet werden soll, machen es ebenfalls wahrscheinlich, daß der äußere Aufbau dieses Elementes und vermutlich analog von Brom und Chlor eine Sonderstellung gegenüber den anderen Elementen einnimmt.

Aachen, Physikalisches Institut der Techn. Hochschule, März 1925.

# Zum Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie.

Von **Kornel Lanczos** in Frankfurt a. M.

(Eingegangen am 14. März 1925.)

**Das rein geometrische Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie, welches bei Variation der $g_{ik}$ die Feldgleichungen für den materiefreien Raum ergibt, wird nach einem neuen Gesichtspunkt behandelt. Es wird die Materie als Erzeugende des Feldes aufgefaßt und demgemäß auch bei der Variation als das Ursprüngliche betrachtet, während die Veränderung des metrischen Fundamentaltensors im Sinne einer Integralgleichung durch die Variation der Materie bedingt wird. Die Anwendung der Methode führt zu einem prinzipiell neuen Ergebnis: infolge der Divergenzbedingung, die der Variation der Materie aufzuerlegen ist, kommt man nicht mehr zur Gleichung $T_{ik} = 0$, sondern die Materie erscheint in Abhängigkeit von einem vektoriellen Potential.**

Bekanntlich können die Feldgleichungen der Einsteinschen Gravitationstheorie, soweit es sich um den materiefreien Äther handelt, aus einem Wirkungsprinzip abgeleitet werden, wobei man als Wirkungsfunktion einfach die skalare Riemannsche Krümmung $R$ zu nehmen hat und nach den $g_{ik}$ zu variieren ist. Man hat es da mit dem einfachsten überhaupt möglichen geometrischen Wirkungsprinzip zu tun, das noch insofern etwas modifiziert werden kann, als man zu $R$ noch eine universelle Konstante $\lambda$ hinzufügt. (Kosmologische Gleichungen.) Es bedeutet diese Modifikation dann die Nebenbedingung, daß das Weltvolumen bei der Variation konstant gehalten werden soll.

Für materielle Felder, insbesondere auch für das elektromagnetische Feld, scheint man mit einem solchen rein geometrischen Wirkungsprinzip nicht mehr durchzukommen. Der Wunsch, auch das elektromagnetische Feld rein geometrisch zu deuten, hat dazu geführt, den Rahmen der Riemannschen Geometrie zu durchbrechen und für die Weltmetrik eine noch allgemeinere Basis zu suchen (Weyl, Eddington, Einstein).

Wir werden im folgenden einen ganz anderen Weg einschlagen, der mit verblüffend einfachen Mitteln zu ganz neuen Resultaten führt und in seiner Plausibilität bei weitem einer Verallgemeinerung der ursprünglichen Grundlagen der Einsteinschen Theorie überlegen zu sein scheint.

Wir wissen, daß wir in gewissem Sinne die Materie als Erzeuger des Feldes betrachten können. Es ist in der Tat innerhalb gewisser, durch die Natur der Sache gegebenen Grenzen möglich, eine Integration

der Einsteinschen Gravitationsgleichungen durchzuführen, also das Feld aus der Materie heraus zu bestimmen. Insbesondere ist das möglich bei der unendlich schwachen Modifikation eines gegebenen Grundfeldes. Beim Wirkungsprinzip liegt aber gerade dieser Fall vor. Es entspricht also durchaus den natürlichen Intentionen der Einsteinschen Theorie, wenn wir bei der Anwendung des Wirkungsprinzips nicht die $g_{ik}$ als die unabhängigen Veränderlichen betrachten, sondern die $R_{ik}$, und die Veränderung der $g_{ik}$ auf die Veränderung der $R_{ik}$ zurückführen. Das ist der Gedanke, der im folgenden durchgeführt werden soll.

Wir müssen uns dabei auf gewisse Resultate berufen, die wir in einer früheren Abhandlung gefunden haben[1]). Dort berechneten wir die unendlich kleine Variation von $R_{ik}$ aus der unendlich schwachen Variation des metrischen Feldes und fanden folgenden Zusammenhang. Setzen wir

$$\delta R_{ik} = \varrho_{ik}, \tag{1}$$

$$\delta g_{ik} = \gamma_{ik}, \tag{2}$$

so wird:

$$2\varrho_{ik} = \Delta\gamma_{ik} + R^s_i\gamma_{sk} + R^s_k\gamma_{si} - 2\bar{R}_{irks}\gamma^{rs}. \tag{3}$$

Dabei ist unter $\Delta$ die übliche skalare Operation zu verstehen:

$$\Delta = g^{rs}\frac{\partial^2}{\partial x_r \partial x_s}.$$

Weiterhin bedeutet:

$$\bar{R}_{ikrs} = \tfrac{1}{2}(R_{irks} + R_{krls}) \tag{4}$$

also den symmetrischen Teil des Riemann-Christoffelschen Krümmungstensors in bezug auf den ersten und dritten Index[2]).

Wir müssen hinzufügen, daß die Gleichung (3) nur unter einer bestimmten Voraussetzung gilt, nämlich, wenn die $\gamma_{ik}$ einer bestimmten vektoriellen Bedingung unterworfen sind, die folgendermaßen lautet:

$$\operatorname{div}(\gamma_{ik} - \tfrac{1}{2}\gamma\, g_{ik}) = \frac{\partial \gamma^s_i}{\partial x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} = 0. \tag{5}$$

Diese Einschränkung liegt durchaus im Wesen der Sache begründet. Wir können immer durch eine entsprechende unendlich schwache Transformation der Koordinaten erreichen, daß die Bedingung (5) erfüllt sei. Es können nämlich auch durch bloße Koordinatentransformation, ohne Hinzufügung von Materie, unendlich schwache Zusatzfelder erzeugt werden, denen offenbar eine objektive Bedeutung nicht zukommen kann,

[1]) Siehe ZS. f. Phys. **31**, 112, 1925.

[2]) In der ersten Arbeit wählten wir den ersten und vierten Index und hatte darum $R_{ikrs}$ das entgegengesetzte Vorzeichen. Die hier benutzte Bezeichnungsweise scheint uns geschickter und dem Problem angemessener zu sein.

da sie nur Scheinfelder repräsentieren. Wenn wir die Bedingung (5) vorschreiben, so werden durch sie solche Scheinfelder ausgeschaltet. Dann besteht nämlich infolge der Gleichung (3) eine eindeutige Zugeordnetheit zwischen den $\varrho_{ik}$ und den $\gamma_{ik}$, es können die $\gamma_{ik}$ aus den $\varrho_{ik}$ durch eine tensorielle Integralgleichung ermittelt werden, wie wir das in unserer Arbeit ausführlicher besprochen haben.

Bezeichnen wir den auf der rechten Seite der Gleichung (3) stehenden Differentialausdruck mit $D(\gamma_{ik})$, setzen also:

$$D(\gamma_{ik}) = \Delta\gamma_{ik} + R^s_i\,\gamma_{sk} + R^s_k\,\gamma_{si} - 2\,\overline{R}_{iksr}\,\gamma^{rs}. \tag{6}$$

Weiterhin sei $G_{ik}(s,\sigma)_{mn}$ der zu diesem Differentialausdruck gehörende „Greensche Tensor". Dann wird die Lösung der Differentialgleichung:

$$D(\gamma_{ik}) = 2\,\varrho_{ik} \tag{7}$$

durch folgende tensorielle Integralgleichung geleistet:

$$\gamma_{ik}(s) = -2\int G_{ik}(s,\sigma)^{mn}\,\varrho_{mn}(\sigma)\,d\sigma. \tag{8}$$

Verschwinden alle $\varrho_{ik}$, so verschwinden auch alle $\gamma_{ik}$, es sind also jetzt materielose Scheinfelder in der Tat ausgeschlossen. Die Bedingung (5), der wir die $\gamma_{ik}$ unterwerfen, bedeutet also nur die Wahl eines natürlichen Koordinatensystems, wodurch die Bestimmung des Feldes aus der Materie einen eindeutigen Charakter bekommt. In diesem Koordinatensystem sind übrigens beliebige endliche Transformationen der Koordinaten zulässig, da ja die Bedingung (5) eine invariante Bedingung ist. Nur unendlich schwache Transformationen, die das $\gamma$-Feld modifizieren würden, sind nicht zulässig.

Unser zu variierendes Wirkungsintegral lautet folgendermaßen:

$$I = \int (R + \lambda)\,dv, \tag{9}$$

und das Wirkungsprinzip fordert, daß sei

$$\delta I = 0. \tag{10}$$

Es ist nun:

$$\delta R = g^{ik}\,\delta R_{ik} + R_{ik}\,\delta g^{ik} = \varrho_{ik}\,g^{ik} - \gamma_{ik}\,R^{ik}, \tag{11}$$

da nämlich:

$$\delta g^{ik} = -g^{ir}\,g^{ks}\,\delta g_{rs} = -\gamma^{ik} \tag{12}$$

ist. Weiterhin haben wir, was die Variation des Volumenelements $dv = \sqrt{g}\,dx_1 \ldots dx_4$ anbelangt:

$$\delta\,dv = \frac{\delta\sqrt{g}}{\sqrt{g}}\,dv = \tfrac{1}{2}\gamma_{ik}\,g^{ik}\,dv. \tag{13}$$

Die Variation von (9) ergibt somit:

$$\delta I = \int\left[\varrho_{ik}\,g^{ik} - \gamma_{ik}\left(R^{ik} - \tfrac{1}{2}(R+\lambda)\,g^{ik}\right)\right]dv. \tag{14}$$

Wir könnten nun die $\gamma_{ik}$ mit Hilfe der Integralgleichung (8) durch die $\varrho_{ik}$ ersetzen und hätten dann einen in den $\varrho_{ik}$ linearen homogenen Integralausdruck. Bevor wir aber das tun, wollen wir folgenden Umstand beachten. Wir dürfen die $\varrho_{ik}$ nicht als frei wählbare Funktionen betrachten. Die Materie ist immer an die Divergenzbedingung gebunden, und besteht darum auch für die Variation der Materie eine bestimmte vektorielle Bedingung. Wir haben diese Bedingung in unserer Arbeit auch explizite angegeben [Gleichung (25)]. Sie lautet folgendermaßen:

$$\frac{\partial}{\partial x_s}\left(\varrho_i^s - \tfrac{1}{2}\eta_i^s\,\varrho\right) = \tfrac{1}{2}\gamma^{rs}\left(\frac{\partial R_{ir}}{\partial x_s} + \frac{\partial R_{is}}{\partial x_r} - \frac{\partial R_{rs}}{\partial x_i}\right). \qquad (15)$$

(Der Vektor $\chi_i$ verschwindet nämlich in unserem natürlichen Koordinatensystem.)

So haben wir es also hier zu tun mit einem „Variationsproblem mit Nebenbedingungen".

Im Auftreten dieser vektoriellen Nebenbedingung glauben wir den inneren Zusammenhang zwischen Gravitation und Elektromagnetismus erkennen zu dürfen. Denn sie bewirkt die organische Einführung eines vektoriellen Potentials in die Einsteinsche allgemeine Relativitätstheorie.

Wir wissen nämlich aus der Variationsrechnung, wie eine Nebenbedingung zu handhaben ist. Dieselbe ist mit einem unbestimmten Faktor multipliziert zu dem zu variierenden Integranden zu addieren und dann das Problem weiter so zu behandeln, wie ein freies Variationsproblem. Da es sich in unserem Fall um eine vektorielle Nebenbedingung handelt, tritt als Lagrangescher Multiplikator ein Vektor $\psi_i$ auf.

Zu unserem variierten Integral (14) ist also noch folgendes Integral hinzuzufügen, damit wir es mit einem „freien" Problem zu tun haben:

$$-2\int \psi^i\left[\frac{\partial}{\partial x_s}\left(\varrho_i^s - \tfrac{1}{2}\eta_i^s\,\varrho\right) - \tfrac{1}{2}\gamma^{rs}P_{rsi}\right]dv\,. \qquad [16]^1)$$

Wir haben dabei der Kürze halber einen in den beiden ersten Indizes symmetrischen Tensor dritter Ordnung: $P_{ikl}$ eingeführt, den wir folgendermaßen definieren:

$$P_{ikl} = \frac{\partial R_{il}}{\partial x_k} + \frac{\partial R_{kl}}{\partial x_i} - \frac{\partial R_{ik}}{\partial x_l}\,. \qquad (17)$$

---

[1]) Den Faktor — 2 haben wir zwecks Vereinfachung der Endformel hinzugefügt.

Im ersten Term können wir nun in bekannter Weise eine partielle Integration vornehmen, um die Glieder $\varrho_{ik}$ freizulegen. Wir schreiben:

$$\Psi_i \frac{\partial}{\partial x_s}\left(\varrho_i^s - \tfrac{1}{2}\eta_i^s \varrho\right) = \operatorname{div} \lambda - \left(\varrho_i^s - \tfrac{1}{2}\eta_i^s \varrho\right)\frac{\partial \Psi^i}{\partial x_s}, \tag{18}$$

wo $\lambda_i$ folgenden Vektor bedeutet:

$$\lambda_i = \Psi^s\,(\varrho_{is} - \tfrac{1}{2}\varrho\, g_{is}). \tag{19}$$

Die Divergenz eines Vektors läßt aber die Anwendung der Gaußschen Integraltransformation zu, und es verschwindet dieser Anteil des Integrals, wenn es sich um ein geschlossenes randloses Gebiet handelt. Von Interesse ist also allein das zweite Glied der in Gleichung (18) gegebenen Umformung, wo die $\varrho_{ik}$ nun nicht mehr unter dem Differentialzeichen stehen.

Wir erkennen, daß sämtliche Glieder unseres erweiterten Integranden in zwei Gruppen zerfallen. Sie enthalten alle entweder die $\varrho^{ik}$, oder die $\gamma_{ik}$. Wir können also unser Variationsproblem letzten Endes in folgender Gestalt niederschreiben:

$$\int (\varrho_{ik}\, U^{ik} - \gamma_{ik}\, V^{ik})\, dv = 0. \tag{20}$$

Es haben dabei die symmetrischen Tensoren $U_{ik}$ und $V_{ik}$ folgende Bedeutung. Es ist:

$$U_{ik} = g_{ik} + 2\,S_{ik}, \tag{21}$$

wenn $S_{ik}$ folgendermaßen definiert wird:

$$S_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Psi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \Psi^s}{\partial x_s}\, g_{ik}\right). \tag{22}$$

Andererseits ist:

$$V_{ik} = R_{ik} - \tfrac{1}{2}(R + \lambda)\, g_{ik} - P_{iks}\, \Psi^s. \tag{23}$$

Drücken wir nun die $\gamma_{ik}$ durch die Integralgleichung (8) als Funktionen der $\varrho_{ik}$ aus, so schreibt sich die Gleichung (20) mit den üblichen Bezeichnungen der Integralgleichungstheorie folgendermaßen:

$$\int \varrho_{ik}(s)\, U^{ik}(s)\, ds + 2\int G_{ik}(s,\sigma)^{mn}\, \varrho_{mn}(\sigma)\, V^{ik}(s)\, d\sigma\, ds. \tag{24}$$

Im zweiten Doppelintegral ist sowohl über $s$, wie über $\sigma$ zu integrieren; wir dürfen also hier offenbar die beiden Variablen $s$ und $\sigma$ miteinander vertauschen. Dann können wir aber in beiden Integralen den gemeinsamen Faktor $\varrho_{ik}(s)$ abspalten und unserer Gleichung folgende Form geben:

$$\int \varrho_{ik}(s)\,[U^{ik}(s) + 2\int V^{mn}(\sigma)\, G_{mn}(\sigma, s)^{ik}\, d\sigma]\, ds = 0. \tag{24'}$$

Da wir es nunmehr mit einem freien Variationsproblem zu tun haben, wo die $\varrho_{ik}$ beliebige Funktionen bedeuten dürfen, kann diese Gleichung dann und nur dann bestehen, wenn der Faktor von $\varrho_{ik}$ verschwindet.

Wir erhalten also die Lösung unseres Variationsproblems in Form folgender Integralgleichung:

$$U_{ik}(s) + 2\int V^{mn}(\sigma)\, G_{mn}(\sigma, s)_{ik}\, d\sigma = 0. \tag{25}$$

Nun handelt es sich bei $D(\gamma_{ik})$ um einen „sich selbst adjungierten" Differentialausdruck, dessen Greenscher Tensor symmetrisch ist. Wir dürfen also die Gleichung (25) auch noch in folgender Weise schreiben:

$$U_{ik}(s) + 2\int G_{ik}(s, \sigma)^{mn}\, V_{mn}(\sigma)\, d\sigma = 0. \tag{25'}$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit der Gleichung (8), so erkennen wir, daß zwischen $U_{ik}$ und $V_{ik}$ derselbe Zusammenhang besteht wie zwischen $\gamma_{ik}$ und $\varrho_{ik}$. Die Integralgleichung (8) erschien aber als Lösung der Differentialgleichung (7), und es sind die beiden Gleichungen als einander äquivalent zu betrachten.

Somit dürfen wir also den Zusammenhang zwischen den Tensoren $U_{ik}$ und $V_{ik}$ auch in Form einer Differentialgleichung aufschreiben, welche lautet:

$$D(U_{ik}) = 2\, V_{ik}. \tag{26}$$

In dieser Gleichung haben wir die Lösung des Hamiltonschen Prinzips (10) zu erblicken.

Setzen wir nun den Wert von $U_{ik}$ aus der Gleichung (21) in $D(U_{ik})$ ein, so erkennen wir leicht, daß das erste Glied $g_{ik}$ keinen Beitrag liefert. Der erste Term verschwindet, weil die Ableitungen von $g_{ik}$ verschwinden, die Summe der beiden nächsten Terme wird durch den letzten Term aufgehoben. Statt der Gleichung (26) darf also auch gesetzt werden:

$$D(S_{ik}) = V_{ik}. \tag{27}$$

Um die Bedeutung von $V_{ik}$ zu erhalten, schreiben wir:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2}(R + \lambda)\, g_{ik} = T_{ik}.$$

Dann ist:

$$V_{ik} = T_{ik} - \Psi^{s} P_{iks}. \tag{28}$$

So können wir zusammenfassend das Resultat unserer Berechnung folgendermaßen ausdrücken.

Die Grundgleichung der Einsteinschen Gravitationstheorie, die den Materietensor $T_{ik}$ mit dem Riemannschen Krümmungstensor $R_{ik}$ in Verbindung bringt, bleibt unverändert erhalten:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2}(R + \lambda)\, g_{ik} = T_{ik}. \tag{29}$$

Diese Gleichung können wir gewissermaßen als Definition des Materietensors betrachten. Die Anwendung des Wirkungsprinzips liefert aber

jetzt nicht mehr die Beziehung $T_{ik} = 0$, sondern führt den Materietensor folgendermaßen auf einen Vektor $\Psi_i$ zurück:

$$T_{ik} = D(S_{ik}) + \Psi^s P_{iks}, \tag{30}$$

wo gesetzt ist:

$$S_{ik} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial \Psi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Psi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \Psi^s}{\partial x_s} g_{ik}\right)$$

und der Differentialausdruck $D(S_{ik})$ durch die Gleichung (6), der Tensor $P_{iks}$ durch die Gleichung (17) definiert werden.

Die Gleichung (30) vereinfacht sich sehr erheblich, wenn man die in $S_{ik}$ enthaltene Differentiation durch sukzessive Vertauschung der Differentiationsreihenfolge vor das $\Delta$ herausholt. Sie läßt sich dann folgendermaßen niederschreiben:

$$T_{ik} = \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_k}(\Delta\Psi_i - R_i^s\Psi_s) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_i}(\Delta\Psi_k - R_k^s\Psi_s) - \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x_s}(\Delta\Psi^s - R^{sr}\Psi_r). \tag{31}$$

Das bedeutet aber folgendes. Führen wir statt $\Psi_i$ einen neuen Vektor $\Phi_i$ ein, indem wir setzen:

$$\Phi_i = \tfrac{1}{2}(\Delta\Psi_i - R_i^s\Psi_s), \tag{32}$$

so hängt der Materietensor von diesem neuen Vektor folgendermaßen ab:

$$T_{ik} = \frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i} - \frac{\partial \Phi^s}{\partial x_s} g_{ik}. \tag{33}$$

Daß dieses $\Phi_i$[1]) tatsächlich den Charakter eines „vektoriellen Potentials" besitzt, erkennen wir, wenn wir die Divergenzgleichung für die Materie bilden. Wir erhalten dann für $\Phi_i$ folgende Bedingungsgleichung:

$$\frac{\partial}{\partial x_s}\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_r} g^{rs} + \frac{\partial}{\partial x_s}\frac{\partial \Phi^s}{\partial x_i} - \frac{\partial}{\partial x_i}\frac{\partial \Phi^s}{\partial x_s} = 0. \tag{34}$$

Unter Berücksichtigung der Regeln für die Vertauschung der Differentiation im zweiten und dritten Term ergibt das unmittelbar:

$$\Delta\Phi_i - R_i^s\Phi_s = 0. \tag{35}$$

[1]) Man kann die Gleichung (33) sehr einfach auch unmittelbar aus dem Wirkungsprinzip ableiten. Man hat dann nach den $g_{ik}$ zu variieren, jedoch unter der Nebenbedingung, daß die Gleichung (5) erfüllt sei, also die Beziehung:

$$\frac{\partial \gamma_i^s}{\partial x_s} - \frac{1}{2}\frac{\partial \gamma}{\partial x_i} = 0.$$

Anmerkung bei der Korrektur. Die eigentümliche Forderung, die $g_{ik}$ nicht als frei zu variierende Funktionen zu betrachten, sondern ihren Variationen $\gamma_{ik}$ die Bedingung (5) aufzuerlegen, hat, wie Verfasser inzwischen entdeckte, vom Standpunkt der Variationsrechnung einen außerordentlich einfachen und einleuchtenden Grund. Jedes Variationsfeld läßt sich nämlich in zwei Felder zer-

Die Gleichung (33) kann nicht als expliziter Ausdruck für den Materietensor angesehen werden, da in den tensoriellen Differentialquotienten ja die Christoffelschen Klammersymbole mit enthalten sind, die von dem Maßtensor $g_{ik}$ abhängen. Dieser wird seinerseits wieder durch die Materie beeinflußt. Man muß also hier ein Näherungsverfahren durch sukzessive Integration einschlagen.

Ist z. B. $\Phi_i$ als unendlich schwach anzusehen, so würde das so viel bedeuten, daß das makrokosmische Grundfeld der Weltmetrik materiefrei ist. Wir hätten dann als metrische Grundbasis der Welt die de Sittersche Hyperbelwelt zu betrachten und die tatsächlich vorhandenen Massen würden dieses Feld nur unendlich schwach modifizieren. Für die $g_{ik}$, die in die Gleichungen (33) und (35) eingehen, hätten wir die Feldgleichungen der de Sitterschen Welt, nämlich die Gleichung (30) mit $T_{ik} = 0$:

$$R_{ik} - \tfrac{1}{2}(R + \lambda)\, g_{ik} = 0 \tag{36}$$

oder:

$$R_{ik} = -\tfrac{1}{2}\lambda\, g_{ik}. \tag{36'}$$

Als Feldgleichung des Vektorpotentials würde resultieren:

$$\Delta \Phi_i + \tfrac{1}{2}\lambda \Phi_i = 0. \tag{37}$$

Man kann sich jedoch über die tatsächlich vorliegenden Verhältnisse auch noch ein ganz anderes Bild entwerfen. Es ist möglich, daß die makroskopische Grundbasis der Metrik bereits durch ein starkes Massenfeld hervorgerufen wird — denken wir z. B. an den Fall der Einsteinschen Zylinderwelt. Wir haben dann eine überall reguläre Lösung der

---

legen, von denen das eine der Bedingung (5) genügt und einer tatsächlichen Variation des Integranden gleichkommt, während das andere von der Form:

$$\gamma_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i}$$

ist. Dieses letztere Feld wird durch eine bloße unendlich schwache Transformation der Koordinaten erzeugt. Daß hierbei trotzdem eine Variation des Wirkungsintegrals resultiert, obwohl der Integrand in Wirklichkeit gar nicht verändert wird, kommt in diesem Falle dadurch zustande, daß eigentlich die Grenzen des Integrationsbereichs variiert werden. Bei allen Anwendungen des Wirkungsprinzips sind wir aber gewohnt, den Integrationsbereich als fest gegeben zu betrachten und uns auf die wirklichen Variationen des Integranden zu beschränken. Die Aufstellung der Nebenbedingung (5), deren Berücksichtigung die im Texte angegebenen neuen, über die üblichen hinausgehenden Feldgleichungen zur Folge hat, entspricht also nur der durchaus plausiblen Forderung, bei der Variation der $g_{ik}$ diejenigen Variationen, die einer wirklichen Variation des Integranden gleichkommen, abzugrenzen gegen diejenigen, die auf eine bloße Variation des Integrationsgebietes hinausgehen, und letztere auszuschalten. Eine genauere Darstellung des Sachverhaltes will Verfasser an anderer Stelle geben.

Gleichung (33) zu suchen, die dieses Feld ergeben muß. Das zu dieser Lösung gehörende $\Phi_i$ können wir dann als „kosmologischen Anteil" des Vektorpotentials abspalten und die einzelnen individuellen Massenfelder der Elektronen und Protonen als lokale Schwankungen eines kosmischen Fundamentalfeldes auffassen. Da aber auf die Beschaffenheit dieser Elementarfelder das kosmologische Potential mitbestimmend einwirkt und diesem Potential seinem Betrag und Vorzeichen nach ein bestimmter Wert zukommt, wird die prinzipielle Gleichheit zwischen positiver und negativer Elektrizität aufgehoben. Es besteht die Aussicht, die Massenverschiedenheit der Protonen und Elektronen auf kosmische Größen zurückzuführen. Wir wollen jedoch auf eine nähere Diskussion unserer neuen Gleichungen an dieser Stelle nicht eingehen, und ihre genauere Erörterung einer späteren Gelegenheit vorenthalten.

Nur noch eine Bemerkung allgemeinerer Art sei hier gemacht. Bei den Theorien des elektromagnetischen Feldes ist man immer bemüht, einen antisymmetrischen Tensor von der Beschaffenheit $\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}$ aufzufinden, um zu einer Interpretation der elektromagnetischen Feldstärke und der Maxwellschen Gleichungen zu gelangen. Man kann das Problem aber auch von einer anderen Seite her in Angriff nehmen, nämlich vom Standpunkt des Hamiltonschen Prinzips aus. Es kommt dann nicht der Feldstärke, sondern dem Vektorpotential die führende Bedeutung zu. Wir erinnern in diesem Zusammenhang an eine Bemerkung Schwarzschilds[1]), der gezeigt hat, wie die ganze Lorentzsche Elektrodynamik auf ein Hamiltonsches Prinzip aufgebaut werden kann. Der Gedanke Schwarzschilds erhält eine noch einheitlichere Fassung, wenn man statt Volumenladung eine Flächenladung der Elektronen voraussetzt, und wenn die Gleichungen in einer von der speziellen Relativitätstheorie geforderten Form angesetzt werden.

Als Wirkungsintegral gebrauchen wir den Ausdruck:

$$\int \sum_{i,k=1}^{4} \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right)^2 d\tau. \tag{I}$$

Variieren wir nach den $\varphi_i$, so ergibt sich als Feldgleichung des Vektorpotentials:

$$\Delta \varphi_i = 0. \tag{II}$$

Diese Gleichung gilt jetzt im ganzen Raume, nur daß die Oberflächen der Elektronen als Grenzen des regulären Feldes zu betrachten sind, wo in

[1]) Bemerkung zur Elektrodynamik. Phys. ZS. **4**, 431. 1903.

den Ableitungen des Vektorpotentials Sprünge entstehen. Unter Zuhilfenahme der eben gewonnenen Feldgleichungen kann nun das Wirkungsintegral in ein über die Oberflächen der Elektronen erstrecktes Flächenintegral verwandelt werden. Variiert man jetzt die Weltschläuche der Elektronen, indem man das Elektron als Ganzes virtuell verschiebt, so ergibt sich aus dem Hamiltonschen Prinzip die Lorentzsche elektrodynamische Kraft. Man kann dann die elektromagnetische Feldstärke und die Maxwellschen Gleichungen a posteriori einführen. Es leiten sich also hier Feldgleichungen und Dynamik aus demselben Wirkungsprinzip ab: die Feldgleichungen bei einer Variation unter festgehaltenen Grenzen, die Dynamik bei einer Variation der Grenzen selber: — ein konstruktives Prinzip, dem wir in Anbetracht seiner Einheitlichkeit eine große Bedeutung zuschreiben[1]).

Man kann sich nun leicht überzeugen, daß in dem Wirkungsintegral (I) die gemischten Glieder:

$$\int \sum_{i,k} \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \, dv \qquad \text{(III)}$$

überhaupt keine Rolle spielen, da ihr Beitrag infolge der Unveränderlichkeit der Ladung des Elektrons (Kontinuitätsbedingung) verschwindet. Wenn dem aber so ist, so kann man statt des antisymmetrischen Ausdrucks (I) ebensogut auch den symmetrischen Ausdruck:

$$\int \sum_{i,k} \left( \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \right)^2 dv \qquad \text{(IV)}$$

zum Wirkungsintegral wählen, ohne daß an den Resultaten etwas geändert würde.

Auf Grund dieser Betrachtung glauben wir in dem Umstand, daß bei unseren Deduktionen nicht die antisymmetrische Kombination:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i},$$

sondern die symmetrische:

$$\frac{\partial \Phi_i}{\partial x_k} + \frac{\partial \Phi_k}{\partial x_i}$$

aufgetreten ist, keine fundamentale Schwierigkeit für die Deutung der elektromagnetischen Erscheinungen erblicken zu müssen.

Frankfurt a. M., März 1925.

---

[1]) Die Durchführung dieses Prinzips ist in dem angegebenen Fall allerdings nur teilweise möglich, da bei der Variation der Grenzen eine bestimmte Ladungsverteilung als gegeben und das Elektron als Ganzes wie eine starre Kugel verschoben werden muß.

# Bemerkungen über Komplementärfarben.

Von **H. Schulz** in Berlin.

(Mitteilung aus der Optischen Anstalt C. P. Goerz A.-G., Berlin-Friedenau.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1925.)

**Es wird eine Beziehung zwischen den Wellenlängen der Komplementärfarben aufgestellt, die nur zwei Konstanten enthält, von denen eine einer physiologischen Deutung zugängig ist.**

Die genaue Ermittlung der Gesetze der Farbenempfindungen gewinnt immer größere Bedeutung, insofern als einerseits die Beleuchtungstechnik die physiologischen Werte benötigt, um möglichst ökonomische und der Forderung der Tageslichtähnlichkeit entsprechende Lichtquellen zu schaffen, andererseits die Feststellung der individuellen Verschiedenheiten der Farbempfindung von Wichtigkeit für die Erforschung des Sehvorganges selbst ist, der bezüglich der Beziehungen zwischen Reiz und Empfindung noch nicht vollkommen geklärt ist.

Die formale Behandlung aller Aufgaben der Farbenmetrik knüpft an die Tatsache an, daß ein vorgegebener Lichtreiz im allgemeinsten Falle durch drei „Grundfarben" erzeugt werden kann. Sind diese bekannt oder werden sie als bekannt vorausgesetzt, so folgt für jeden spektralen Reiz ein bestimmter Punkt im Farbendreiek, dessen Ecken durch die „Grundfarben" gegeben sind. [Zu beachten ist, daß in diesem Farbendreieck nur die Farbwerte der Reize, nicht aber die Helligkeits- oder Sättigungswerte zur Darstellung gelangen[1]).]

Leider sind die Grundlagen, auf denen die Konstruktion dieses Dreiecks beruht, noch recht unsicher, denn die Kurven der Grundempfindungen, die man nach der Young-Helmholtzschen Theorie ableiten kann, sind nur mit verhältnismäßig großen experimentellen Schwierigkeiten zu bestimmen, und die quantitativen Werte, wie sie von verschiedenen Beobachtern angegeben werden, zeigen erhebliche Schwankungen. Der Grund hierfür dürfte, wenigstens teilweise, darin zu suchen sein, daß wegen der fehlenden Kenntnis der Natur der Vorgänge in den Empfangselementen des Auges ein Ausgleich der Beobachtungen und eine rechnerische Bestimmung der Größe der Beobachtungsfehler nicht möglich ist. Eine solche würde möglich sein, wenn man den Charakter der Grundempfindungskurven kennen würde und die Beobachtungswerte unter Benutzung der

[1]) E. Schrödinger, ZS. f. Phys. **1**, 459—466, 1920; Ann. d. Phys. (4) **63**, 397—456, 481—520, 1920.

bekannten Ausgleichungsverfahren zur Berechnung der Konstanten benutzen könnte.

Versuche, die Grundempfindungen als Funktion der Wellenlänge darzustellen, sind, soweit mir bekannt, bisher nur von Aigner[1]) angestellt worden, der die für die Grundfarben als vorhanden anzunehmenden Empfangsapparate als Resonatoren deutete und Grundwellenlänge und Dämpfung berechnete.

Im folgenden soll nun der Versuch gemacht werden, auf anderem Wege zu einer Gleichung für die Grundempfindungen zu gelangen, die zu weiteren Schlüssen geeignet scheint.

Kelen[2]) hat gezeigt, daß die relative Helligkeitsempfindlichkeit des Auges in der Form

$$\varepsilon = A\,\lambda^{-p}\,e^{-\frac{q}{\lambda}} \qquad (1)$$

dargestellt werden kann, also durch eine Funktion, die dem Wienschen Gesetz für die Strahlung eines schwarzen Körpers entspricht. Die Abweichungen gegenüber dem Planckschen Gesetz sind nur gering, da für den Wert $q = 72{,}6$, den Kelen berechnet hat, $e^{\frac{q}{\lambda}}$ groß gegen 1 ist, und zwar für den ganzen Bereich des sichtbaren Spektrums. Es liegt daher nahe, auch für die Grundempfindungskurven eine ähnliche Darstellung zu versuchen, da wenigstens für rein qualitative Folgerungen auf diesem Wege eine Grundlage geschaffen werden kann, die von Einzelbeobachtungen weniger beeinflußt wird als die rein graphische oder Interpolationsmethode.

Die Berechnung der Konstanten $A$, $p$ und $q$ kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Unter Benutzung der Königschen Werte für die Ordinaten der auf gleiche Fläche reduzierten Grundempfindungskurven sind als wahrscheinlich zu betrachten

| | $\lg A$ | $p$ | $q$ | $\lambda_{max}$ |
|---|---|---|---|---|
| Rot . . . . | 36,629 | 192,01 | 108,30 | 0,564 |
| Grün . . . . | 46,242 | 265,86 | 144,62 | 0,544 |
| Violett . . . | 26,760 | 297,84 | 133,52 | 0,448 |

wobei die Wellenlänge maximaler Erregung der drei Grundempfindungen sich aus den Konstanten $p$ und $q$ ergibt; es ist

$$\lambda_{max} \cdot p = q. \qquad (2)$$

[1]) F. Aigner, Wien. Ber. **131** [2a], 299—320, 1922.
[2]) J. Kelen, ZS. f. Beleuchtungswesen **26**, 150—155, 1920.

Ob die gegenüber den Königschen Kurven festzustellenden Abweichungen der berechneten Werte systematisch sind oder zufällig, läßt sich in Anbetracht der Unsicherheit der Beobachtungswerte und der großen Abweichungen der Abney-Watsonschen Werte von den Königschen kaum entscheiden.

Bezeichnet man nun mit $R(\lambda)$, $G(\lambda)$ und $V(\lambda)$ die in der Form (1) gegebenen Funktionen, deren Konstanten nunmehr als bekannt angenommen werden können, so muß nach den Annahmen der Young-Helmholtzschen Theorie bei Einwirkung zweier Wellenlängen die Empfindung Weiß sich ergeben, wenn

$$i_1 \lg R(\lambda_1) + i_2 \lg R(\lambda_2) = i_1 \lg G(\lambda_1) + i_2 \lg G(\lambda_2) = i_1 \lg V(\lambda_1) + i_2 \lg V(\lambda_2) \quad (3)$$

ist, d. h. wenn die mit verschiedenen Intensitäten einfallenden Strahlungen mit den Wellenlängen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ die drei Grundempfindungselemente so stark erregen, daß die aus den Erregungen resultierenden Empfindungen gleich sind [1]). Die Größen $i_1$ und $i_2$ sind nicht näher bestimmte Funktionen der Intensitäten $J_1$ und $J_2$ der einwirkenden Strahlungen. Durch Elimination von $i_1$ und $i_2$ folgt dann unter Berücksichtigung der durch (1) gegebenen funktionellen Abhängigkeit der Größen $R$, $G$ und $V$ von $\lambda$:

$$\lg(\lambda_1 - \lambda_2) \begin{vmatrix} \lg A_r & p_r & 1 \\ \lg A_g & p_g & 1 \\ \lg A_v & p_v & 1 \end{vmatrix} + \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right) \lg e \begin{vmatrix} \lg A_r & q_r & 1 \\ \lg A_g & q_g & 1 \\ \lg A_v & q_v & 1 \end{vmatrix} + \left(\frac{\lg \lambda_1}{\lambda_2} - \frac{\lg \lambda_2}{\lambda_1}\right) \lg e \begin{vmatrix} p_r & q_r & 1 \\ p_g & q_g & 1 \\ p_v & q_v & 1 \end{vmatrix} = 0$$

oder

$$\lambda_1 \lambda_2 \lg \frac{\lambda_1}{\lambda_2} D_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) D_2 + (\lambda_1 \lg \lambda_1 - \lambda_2 \lg \lambda_2) D_3 = 0,$$

wobei die Größen $D_1$, $D_2$ und $D_3$ abkürzend für die teilweise mit $\lg e$ multiplizierten Determinanten zu setzen sind. Eine kleine Rechnung zeigt, daß diese Gleichung sich in der Form

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 \lg \lambda_1 & \lambda_1 & 1 \\ \lambda_2 \lg \lambda_2 & \lambda_2 & 1 \\ -D_2 & -D_3 & D_1 \end{vmatrix} = 0 \quad (4)$$

schreiben läßt. Da aber eine der Größen $D$ als Proportionalitätsfaktor betrachtet werden kann, der auf die zwischen $\lambda_1$ und $\lambda_2$ bestehende Beziehung keinen Einfluß ausübt, so folgt, daß die Komplementärfarben durch zwei Konstanten bestimmt sein müssen. Bisher sind bei sämtlichen

[1]) Üblicherweise setzt man die Empfindung dem Reiz proportional und nimmt an, daß beide proportional der Intensität sind. Ich glaube jedoch, daß den wahren Gesetzen eher genügt wird, wenn man in Anlehnung an das Fechnersche Gesetz die Empfindung dem Logarithmus der Reizgröße proportional setzt.

Gleichungen unter Zugrundelegung der aus den Versuchen sich ergebenden hyperbelähnlichen Form der $\lambda_1, \lambda_2$-Kurve stets drei Konstanten benutzt worden, denen überdies eine klare physikalische Bedeutung nicht zugesprochen werden kann. So ist z. B. die Formel von Grünberg,

$$(\lambda_1 - 559)\,(498 - \lambda_2) = 424$$

rein empirisch gewonnen, und es ist auch nicht versucht worden, die Bedeutung der Konstanten zu ergründen. Man wird sogleich erkennen, daß bei der in Formel (4) gegebenen Funktion die Konstanten $D_2/D_1$ und $D_3/D_1$ eine eigenartige Auffassung nahelegen, die ein neues Licht auf den Zusammenhang zwischen den einzelnen Gruppen von normaler und anomaler Farbenempfindung wirft.

Berechnet man zunächst aus den angegebenen Konstanten die Werte von $D_2/D_1$ und $D_3/D_1$, so folgt

$$\frac{D_2}{D_1} = 0{,}14939; \quad \frac{D_3}{D_1} = -\,0{,}49274.$$

(Die Wellenlängen sind dabei im Gegensatz zur Grünbergschen Gleichung in $\mu$ auszudrücken.) Setzt man hingegen die von Helmholtz angegebenen Komplementärwellenlängenpaare 0,6562 und 0,4921 $\mu$, sowie 0,5644 und 0,4618 $\mu$ ein, so erhält man in guter Übereinstimmung

$$\frac{D_2}{D_1} = 0{,}14881; \quad \frac{D_3}{D_1} = -\,0{,}50638,$$

womit die wenigstens annähernde Gültigkeit der Gleichung erwiesen sein dürfte. Nun ist aber, wenn $\eta$ einen kleinen Wert bezeichnet,

$$-\frac{D_2}{D_1} - \eta = -\frac{D_3}{D_1} \lg\left(-\frac{D_3}{D_1}\right)$$

und daher, wenn man $-D_3 : D_1 = \lambda_0$ setzt,

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 \lg \lambda_1 & \lambda_1 & 1 \\ \lambda_2 \lg \lambda_2 & \lambda_2 & 1 \\ \lambda_0 \lg \lambda_0 & \lambda_0 & 1 \end{vmatrix} + \eta\,(\lambda_1 - \lambda_2) = 0. \qquad (5)$$

Eine nähere Untersuchung zeigt, daß die Werte für $\lambda_0$ und $\eta$, wie sie sich nach diesen Zahlenwerten ergeben, keine strenge Gültigkeit beanspruchen können, da sich noch erhebliche Abweichungen für die übrigen Komplementärfarben ergeben, und zwar muß man, um den Beobachtungen sich näher anzuschließen, $\lambda_0$ mit etwa 0,520 $\mu$ an Stelle von 0,506 $\mu$ einsetzen, während für $\eta$ etwa + 0,0017 zu setzen ist. Fig. 1 gibt den Verlauf des Wertes

$$x = \left(\frac{\Delta}{\lambda_1 - \lambda_2}\right)_{\lambda_1 = \text{const}}$$

wieder, wobei $\Delta$ die in Gleichung (5) auftretende Determinante bei $\lambda_0 = 0{,}520\ \mu$ bezeichnet. Als Abszissen sind die Größen $\lambda_2$ gewählt, und es sind die $x$ für die den einzelnen Kurven beigefügten Wellenlängen $\lambda_1$ berechnet. Die zu diesen gehörigen Komplementärfarben ergeben sich dann als Abszissen der Schnittpunkte der gestrichelten Geraden — $\eta = \text{const}$ mit den einzelnen Kurven $\lambda_1 = \text{const}$.

In Fig. 2 sind nun die aus Fig. 1 abzuleitenden Kurven der Komplementärfarben für $\eta = 0{,}0010$, $0{,}0015$ und $0{,}0020$ eingetragen, ferner zum Vergleich die Beobachtungswerte von Helmholtz (H), v. Frey (F)

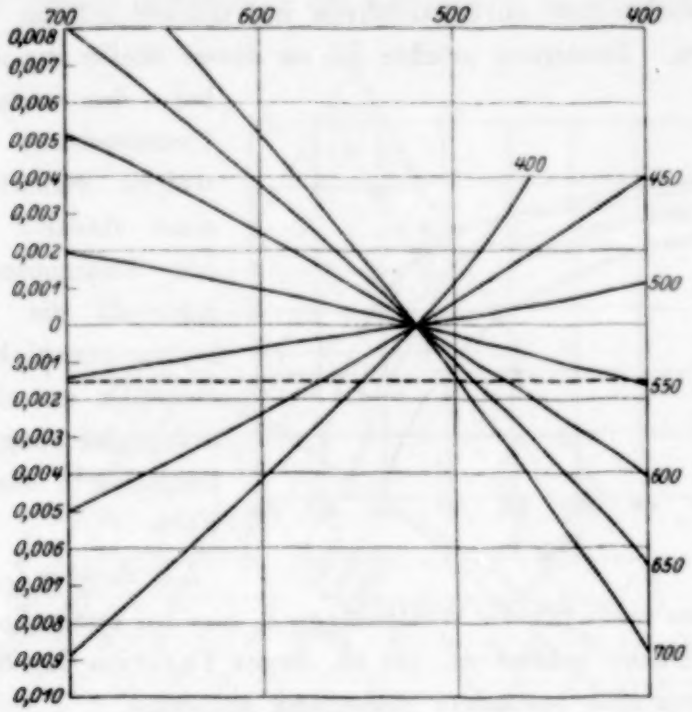



Fig. 1.

und König (K). Man sieht, daß zwischen den einzelnen Beobachtern die Abweichungen mindestens ebenso groß sind, wie für die durch Abänderung der $\eta$-Werte sich ergebenden berechneten, andererseits aber, daß die beobachteten Kurven im allgemeinen eine stärkere Krümmung aufweisen, was aber durch die Wahl eines anderen Wertes von $\lambda_0$ zum Teil ausgeglichen werden könnte. Dieser Ausgleich ist wegen der an sich geringen Übereinstimmung der Beobachtungswerte nicht vorgenommen worden, die übrigens noch durch sekundäre Einflüsse, wie die Absorption der Pigmentschicht und die von Allen festgestellte Reflexwirkung, mit einer gewissen Unsicherheit behaftet sind.

Die Wellenlänge 0,520 $\mu$ ist aber nun insofern von besonderer Bedeutung, als sie das Maximum der Empfindlichkeit für die Stäbchen darstellt. Wählt man nun $\eta = 0$, so würde folgen, daß alle übrigen Wellenlängen zu $\lambda_0 = 0{,}520\,\mu$ komplementär sind, daß demnach die durch $\eta = 0$ charakterisierten Augen als total farbenblind zu bezeichnen sein würden. Je größer $\eta$ wird, desto größer wird auch der Bereich mittlerer Wellenlängen, dem im sichtbaren Gebiet keine Komplementärfarbe zugeordnet ist. Wieweit diese Folgerung mit der von Schrödinger[1]) geäußerten Ansicht in Zusammenhang zu bringen ist, nach der die Entwicklung des Farbensinnes auf eine zunehmende Differenzierung der Aufnahmeelemente zurückzuführen ist, möchte ich an dieser Stelle nicht erörtern. Bemerken möchte ich an dieser Stelle nur noch, daß ich bei der experimentellen Untersuchung der Frage, welche Strichlänge $L$ bei einer linearen Teilung für ein bestimmtes Teilungsintervall die größte Ablesungsgenauigkeit ergibt, ebenfalls zu einer Bestimmungsgleichung für $L$ gelangt bin[2]), die sich in der Form

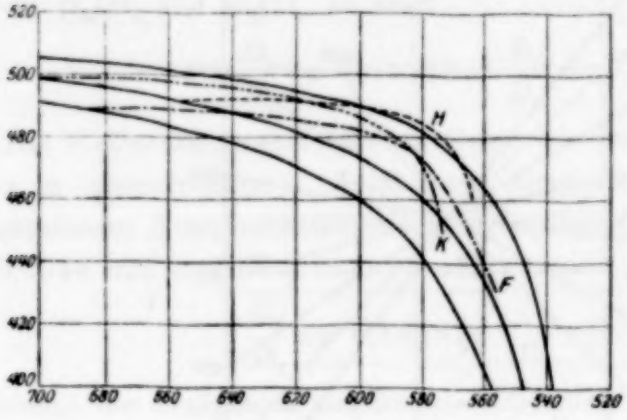


Fig. 2.

$$L \lg L + m L + n = 0,$$

die sich ebenso auch für die Wellenlänge $\lambda_3$ aus der Determinante (4) ableiten läßt. Daher scheint es, als ob dieser Funktion für die Gesichtswahrnehmungen eine besondere Bedeutung zukomme.

Die aus den Zahlenwerten der Tabelle erhaltene Darstellung der Kurve der Spektralfarben im Farbendreieck (bezeichnet durch Kreise) zeigt Fig. 3, in der zum Vergleich auch die von Ives[3]) nach den Königschen Messungen konstruierte, jedoch auf Grund neuerer Messungen abgeänderte Kurve eingetragen ist. Die Differenzen liegen durchaus innerhalb der zulässigen Grenzen und auch die Berechnung der Temperatur des schwarzen Körpers, der rein weiß erscheint, ergibt sich mit etwa 6000°, wie auch von Ives angegeben wird. Für die Reizwerte der

---

[1]) E. Schrödinger, Die Naturwiss. **12**, 925—929, 1924.

[2]) H. Schulz, ZS. f. Instrkde. **39**, 91—96, 124—132, 242—252, 1919; Deutsche Optische Wochenschrift 1922, S. 232—234.

[3]) H. E. Ives, Journ. Opt. Soc. America **7**, 243—261, 1923.

Grundempfindungen erhält man nämlich unter Benutzung der angegebenen Konstanten, abgesehen von einem Proportionalitätsfaktor,

| | Absolute Temperatur des Strahlers | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1000 | 2000 | 3000 | 4000 | 5000 | 6000 |
| log Reizwert Rot . . | — 8,465 | — 3,317 | — 1,530 | — 0,623 | — 0,073 | + 0,296 |
| „ „ Grün . . | — 8,886 | — 3,456 | — 1,588 | — 0,643 | — 0,073 | + 0,309 |
| „ „ Violett . | —10,769 | — 4,228 | — 2,072 | — 0,731 | — 0,141 | + 0,321 |

woraus die in Fig. 3 eingetragene Kurve sich ergibt.

Aufgabe weiterer Versuche muß es sein, die experimentellen Grundlagen für eine genaue Berechnung der Konstanten zu schaffen, von denen

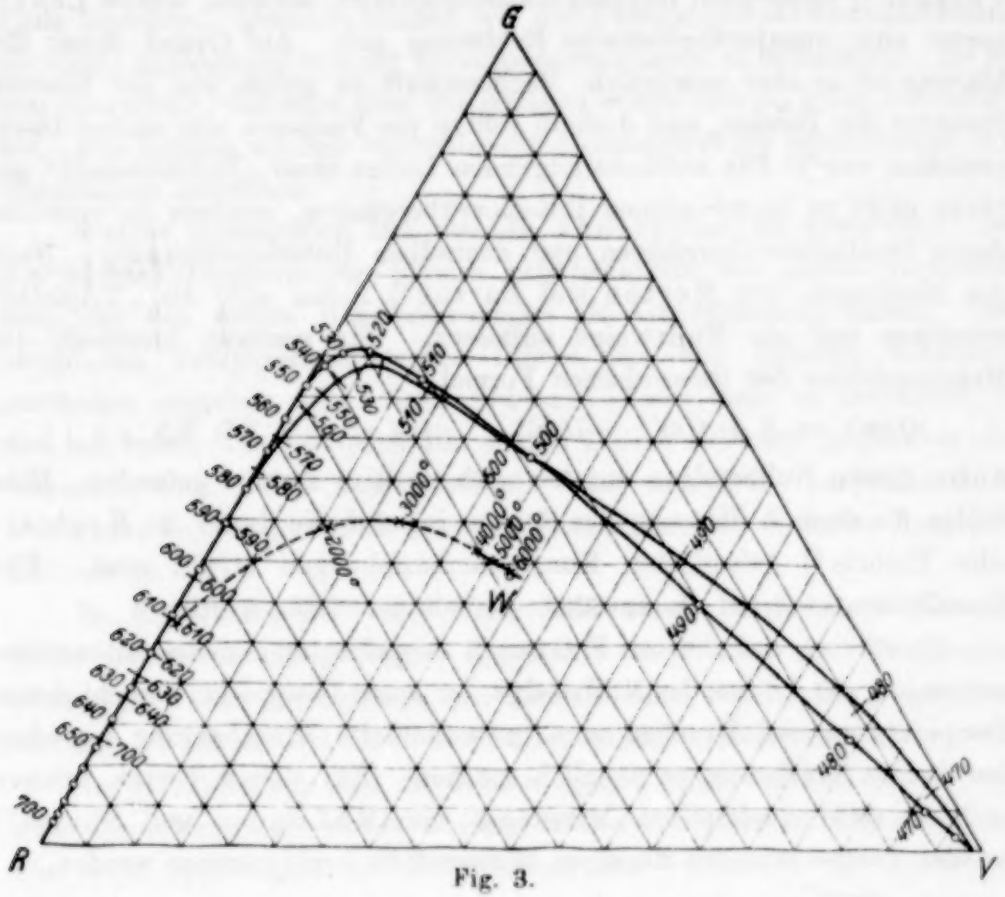



Fig. 3.

vor allem die der Violettempfindung äußerst unsicher sind, worauf neuerdings auch Sinden[1]) hinweist, anderenfalls können die aus den vorliegenden beschränkten Werten abgeleiteten Folgerungen nur individuelle Gültigkeit beanspruchen.

[1]) E. H. Sinden, Journ. Opt. Soc. America 7, 1123—1153, 1923.

# Bemerkungen über die Intensitäten im Viellinienspektrum des Wasserstoffs.

Von G. H. Dieke in Leiden.

(Eingegangen am 13. März 1925.)

Die Goosschen Intensitätsmessungen werden im Zusammenhang mit den Bandengesetzmäßigkeiten diskutiert.

Seit langem sind im Viellinienspektrum des Wasserstoffs die von Fulcher[1]) entdeckten Bandengesetzmäßigkeiten bekannt, wovon Lenz[2]) zuerst eine quantentheoretische Erklärung gab. Auf Grund dieser Erklärung ist es aber unmöglich, Rechenschaft zu geben von der feineren Struktur der Banden, und deshalb schlug der Verfasser eine andere Interpretation vor[3]): Die aufeinderfolgenden Linien einer „Fulcherbande" gehören nicht zu verschiedenen Rotationsübergängen, sondern zu verschiedenen Oszillationsübergängen und demselben Rotationsübergang. Nach den Messungen von Merton und Barrat[4]) ließen sich die „Tripletts" erweitern und als Nullzweige auffassen. Sie genügen innerhalb der Messungsfehler der theoretischen Formel

$$Q(m) = A + Cm'^2 - Dm'^4 \qquad (m' = 1{,}5,\ 2{,}5,\ 3{,}5\ldots).$$

Außer diesen Nullzweigen wurden noch positive Zweige gefunden. Eine Stütze für diese Auffassung der Banden ist, daß die durch die Kratzersche Theorie[5]) geforderten Konstantenbeziehungen erfüllt sind. Für Einzelheiten muß auf die erwähnte Arbeit verwiesen werden.

Es scheint, daß die von F. Goos[6]) ausgeführten genauen Intensitätsmessungen der Linien der Nullzweige der roten Gruppe bei verschiedenen Temperaturen und Drucken eine unzweifelhafte Entscheidung zwischen den beiden Auffassungen möglich machen. Für diesen Zweck können auch die mehr qualitativen Messungen von McLennan und Shrum[7]) bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs herangezogen werden.

---

[1]) G. S. Fulcher, Phys. ZS. **13**, 1137, 1912; Astroph. Journ. **37**, 60, 1913.
[2]) W. Lenz, Verh. d. D. Phys. Ges. **21**, 632, 1919.
[3]) G. H. Dieke, Versl. Kon. Ak. Amsterdam **33**, 390, 1924.
[4]) T. R. Merton and S. Barrat, Phil. Trans. (A) **222**, 369, 1922.
[5]) A. Kratzer, Ann. d. Phys. **67**, 127, 1922.
[6]) F. Goos, ZS. f. Phys. **31**, 229, 1925.
[7]) J. C. McLennan and G. M. Shrum, Trans. Roy. Soc. Canada (3) **18**, 177, 1924.

Die Intensität einer Spektrallinie ist gegeben durch die Anzahl der Moleküle im Anfangszustand und die Übergangswahrscheinlichkeiten. Bei Temperaturgleichgewicht ist die relative Anzahl der Moleküle mit der Rotationsquantenzahl $m$ bestimmt durch die Boltzmannsche Verteilungsfunktion

$$p_m e^{-\frac{E_m}{kT}},$$

wobei $E_m$ die Rotationsenergie und $p_m$ die Gewichte a priori andeuten. Für unseren Zweck brauchen wir nicht auf den genauen quantitativen Verlauf der Intensitäten einzugehen, weil nur wenige Messungen vorhanden sind und diese sich auf theoretisch nicht ganz klar zu erfassende Fälle beziehen. Deshalb können wir die Übergangswahrscheinlichkeiten als völlig unabhängig von der Rotationsquantenzahl $m$ betrachten. Es ist hier unwichtig, daß man über die genauen Werte von $p_m$ keine Sicherheit hat. Wir können sie mit hinreichender Genauigkeit als proportional zum Totalimpuls annehmen.

Welche Intensitäten hat man in Absorption zu erwarten? Bei den tiefsten Temperaturen können praktisch nur die Linien vorhanden sein, die den ersten Rotationszustand als Grundzustand haben. Bei steigenden Temperaturen treten Linien, die von höheren Rotationszuständen ausgehen, hinzu und gewinnen immer mehr an Intensität, so daß bei hohen Temperaturen die ersten Linien schwach gegenüber den folgenden sind. Was man dabei als hohe und tiefe Temperaturen zu bezeichnen hat, hängt für die verschiedenen Moleküle von ihrem Trägheitsmoment ab.

In Emission wird dies klare Bild durch verschiedene Faktoren (siehe weiter unten) gestört. Qualitativ muß aber die Temperaturabhängigkeit der Intensitäten der Linien einer Bande die gleiche sein und das ist bekanntlich in vielen Fällen experimentell bestätigt.

In der Tabelle 1 sind die Linien $S_3$ und $S_1$ in der Fulcher-Lenzschen Anordnung, die von Kiuti und Allen erweitert ist[1][2]), aufgeführt. Die erste Spalte gibt die Bezeichnung des Verfassers, die zweite die Wellenlänge, die dritte und vierte die Intensitäten nach Merton und Barrat (M) und Watson[3]) (W). Spalte 5 gibt die Beobachtungen von

[1]) M. Kiuti, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3) **5**, 9, 1923; H. S. Allen, Proc. Roy. Soc. (A) **106**, 69, 1924.

[2]) Zu einer der unseren analogen Auffassung kommt dagegen Y. Takahashi (Jap. Journ. of Phys. **2**, 95, 1923). Er gibt aber eine andere Deutung der Konstantenbeziehungen.

[3]) H. E. Watson, Proc. Roy. Soc. (A) **82**, 189, 1909.

Tabelle 1.

| | λ 1Å | M | W | $T=19^0$ | $T=87^0$ | | $T=295^0$ | | $T=495^0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 2,5 | 29 | 2,0 | 17 | 1.4 | $18\,\varrho/\varrho_0\,10^4$ |
| A (1) | 6018,29 | 10 | 9 | ++ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B (1) | 6121,76 | 10 | 10 | ++ | 128 | 109 | 108 | 100 | 113 | 100 |
| C (1) | 6224,81 | 9 | 10 | ++ | 125 | 114 | 101 | 94 | 105 | 92 |
| D (1) | 6327,07 | 8 | 8 | ++ | 88 | 85 | 71 | 57 | 72 | 57 |
| E (1) | 6428,10 | 5 | 2 | ++ | 24 | 32 | 23 | 31 | 23 | 26 |
| A (3) | 6031,80 | 10 | 5 | = | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B (3) | 6135,34 | 8 | 6 | = | 135 | 144 | 105 | 105 | 106 | 94 |
| C (3) | 6238,39 | 8 | 6 | = | 74 | 67 | 77 | 60 | 90 | 66 |
| D (3) | 6340,57 | 6 | 2 | — | — | 33 | 40 | 29 | 51 | 37 |

Tabelle 2.

| | λ 1Å | M | W | $T=19^0$ | $T=87^0$ | | $T=295^0$ | | $T=495^0$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 2,5 | 29 | 2,0 | 17 | 1,4 | $18\,\varrho/\varrho_0\,10^4$ |
| A (1) | 6018,29 | 10 | 9 | ++ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| A (2) | 23,74 | 7 | 4 | | 16 | 19 | 27 | 34 | 34 | 41 |
| A (3) | 31,80 | 10 | 5 | = | 23 | 36 | 43 | 62 | 73 | 106 |
| B (1) | 6121,76 | 10 | 10 | ++ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| B (2) | 27,40 | 9 | 2 | | 16 | 20 | 37 | 38 | 49 | 53 |
| B (3) | 35,34 | 8 | 6 | = | 24 | 48 | 42 | 65 | 68 | 100 |
| C (1) | 6224,81 | 9 | 10 | ++ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| C (2) | 30,23 | 7 | 2 | | 13 | 13 | 29 | 31 | 33 | 39 |
| C (3) | 38,39 | 8 | 8 | = | 14 | 31 | 33 | 39 | 63 | 76 |
| D (1) | 6327,07 | 8 | 8 | ++ | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| D (2) | 32,46 | 5 | 1 | | — | 16 | 24 | 30 | 44 | 46 |
| D (3) | 40,57 | 6 | 2 | — | — | 14 | 24 | 32 | 51 | 68 |

Mc Lennan und Shrum, wobei ++ bedeutet, daß die Linie bei 19° abs. bedeutend verstärkt, — bzw. = daß sie geschwächt bzw. stark geschwächt wird. In den folgenden Spalten sind die von Goos bei den angegebenen Temperaturen und Dichten ($\varrho$) gemessenen Intensitäten aufgeführt. Die der zweiten „Bande" sind mit einem solchen Faktor multipliziert, daß die Intensität der ersten Linie 100 wird. Ebenso sind in Tabelle 2 die Linien in unserer Anordnung wiedergegeben. Auch hier sind die Intensitäten mit einem solchen Faktor multipliziert, daß die erste Linie in jeder Bande die Intensität 100 hat.

Man sieht sofort, daß die Abhängigkeit der Intensitätsverteilung von der Temperatur bei der Anordnung der Linien in Tabelle 1 nicht mit der Annahme, daß sie einer Bande angehören, in Einklang gebracht werden kann. In Tabelle 2 fällt zunächst auf, daß die zweite Linie be-

deutend schwächer ist, als man erwarten sollte. Dies gilt für alle Linien mit gerader Rangnummer und muß aller Wahrscheinlichkeit nach dem Umstand zugeschrieben werden, daß die geraden und ungeraden Linien für sich je einen schwachen und starken Bandenzweig bilden, die sich gesetzmäßig zu einem Zweige mit alternierendem Intensitätsverlauf zusammensetzen. Bei den negativen Stickstoffbanden [1]), wo die Intensitätsanomalien besonders deutlich vorhanden sind, konnte gezeigt werden [2]), daß eine solche Auffassung zulässig ist. Im übrigen entspricht der Intensitätsverlauf ganz den theoretischen Erwartungen, woraus wir schließen können, daß die Linien wirklich so, wie es in Tabelle 2 angedeutet ist, zusammengefaßt werden müssen [3]).

Aus Tabelle 1 sehen wir, daß der Intensitätsverlauf in einer „Fulcherbande" nicht oder nur sehr unregelmäßig von der Temperatur abhängt. Das ist, was wir zu erwarten haben, wenn die aufeinanderfolgenden Linien einer Fulcherbande von aufeinanderfolgenden Oszillationsübergängen herrühren (z. B. $0 \to 0$, $1 \to 1$, $2 \to 2$, $3 \to 3$ usw.).

In Absorption würde die Intensitätsverteilung auch hier in der Hauptsache durch die aus der Boltzmannschen Verteilung berechenbare Zahl der Moleküle in den betreffenden Oszillationszuständen gegeben sein. Da sich bei den hier in Betracht kommenden Temperaturen praktisch alle Moleküle im niedrigsten Oszillationszustand befinden, dürfte dann in jeder Gruppe nur eine Bande auftreten, wie das z. B. bei den atmosphärischen Sauerstoffbanden auch tatsächlich beobachtet ist. In einer Entladungsröhre dagegen wird die Intensitätsverteilung durch wesentlich andere Faktoren bestimmt, als durch die Verteilung der Moleküle über die verschiedenen Quantenzustände bei Temperaturgleichgewicht.

Solange die Röhre stromlos ist, herrscht in ihr Temperaturgleichgewicht. Dies wird gestört, wenn die Moleküle durch die Entladung angeregt werden. Das geschieht in der Hauptsache durch die folgenden drei Elementarprozesse:

---

[1]) M. Fassbender, ZS. f. Phys. **30**, 73, 1924; R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 597, 1924.

[2]) G. H. Dieke, ZS. f. Phys. **31**, 326, 1925.

[3]) Bei den Aufnahmen des Wasserstoffbogens von Kiuti (l. c.), ist die dritte Linie bedeutend stärker als die erste. Auch die Intensität der fünften Linie ist noch größer als die der ersten.

I. Absorption von Strahlung, die von anderen Molekülen in der Röhre herrührt.

II. Stöße mit Elektronen.

III. Stöße mit angeregten Molekülen.

Welcher Vorgang dabei die Hauptrolle spielt, hängt ganz von den besonderen Umständen ab. Wie werden nun diese drei Faktoren die Gleichgewichtsverteilung beeinflussen? Durch I und II kann der totale Drehimpuls eines Moleküls höchstens um eine Einheit verändert werden[1]), während III an keine scharfe Beschränkung gebunden ist. Die Häufigkeit von Stößen der Moleküle untereinander ist abhängig von der Dichte. Bei sehr geringer Dichte, wo keine Gelegenheit für Stöße zweiter Art besteht, wird zwar die Intensitätsverteilung nicht mehr der entsprechen, die man bei der Absorption im unerregten Gase erhält, wird aber auch nicht sehr verschieden davon sein können. Die größten Abweichungen müssen sich offenbar bei tiefen Temperaturen zeigen, wo nur wenige Rotationen angeregt sind, und der Intensitätsabfall sehr steil ist. Alle Temperaturen, bei denen die Messungen ausgeführt sind, sind beim Wasserstoff wegen dessen kleinen Trägheitsmomentes „tiefe" Temperaturen.

Bei den Stößen zweiter Art können in einem Elementarakt höhere Rotationszustände erregt werden. Gibt man also den Molekülen Gelegenheit zu Zusammenstößen, d. h. vergrößert man die Dichte des Gases, dann müssen die Linien mit größerem $m$ relativ intensiver werden in Übereinstimmung mit den Goosschen Messungen. Auch dieser Effekt muß beim Wasserstoff wegen der singulären Eigenschaften besonders markant sein, ist aber auch bei anderen Stoffen wahrgenommen[2]). Doch sind da die Versuchsbedingungen nicht so klar, so daß sekundäre Effekte eine große Rolle spielen werden (z. B. starke Temperaturerhöhung durch die Stöße).

Aus den obigen Überlegungen folgt, daß Schlüsse auf die Temperatur eines elektrisch erregten Gases aus der Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande einigermaßen sicher nur bei sehr geringen Dichten und hohen

---

[1]) Im klassischen Falle kann beim Stoß zwischen Elektron und Molekül der Drehimpuls des letzteren nicht nennenswert verändert werden, und es ist hier angenommen, daß dies in der Quantentheorie gelten bleibt. Wenn es erlaubt ist, das schnell wechselnde Feld des Elektrons in seiner Wirkung auf das Molekül durch ein äquivalentes Strahlungsfeld zu ersetzen (vgl. E. Fermi, ZS. f. Phys. **29**, 315, 1924), müssen durch Elektronenstoß aber auch Rotationsübergänge $\pm 1$ und beliebige Oszillationsübergänge angeregt werden können, bei homöopolaren Molekülen jedoch nur bei gleichzeitiger Veränderung der Elektronenkonfiguration.

[2]) Vgl. H. Konen. Das Leuchten der Gase und Dämpfe.

Temperaturen sein können. Daß auch die Entladungsbedingungen eine große Rolle spielen, bestätigen die weit auseinandergehenden Intensitätsangaben verschiedener Beobachter, wovon diejenigen von Merton und Barrat in den Tabellen angegeben sind.

Einen ganz anderen Einfluß muß die Anregung auf die Verteilung über die verschiedenen Oszillationszustände haben. Hier ist in der unangeregten Röhre praktisch nur der niedrigste Schwingungszustand vorhanden. Aber hier können die Elementarprozesse I und II ein Molekül in beliebig hohe Oszillationszustände versetzen[1]). Die Anzahl der Moleküle in den verschiedenen Oszillationszuständen wird also nicht durch die Temperatur, sondern durch die Übergangswahrscheinlichkeiten bestimmt[2]), die, wie Lenz[3]) gezeigt hat, sehr verwickelte Funktionen der Sprungzahl $\Delta n$ sein können. Die noch vorhandenen Unterschiede in der Intensitätsverteilung bei den verschiedenen Temperaturen werden also nicht als ein direkter Temperatureffekt, sondern durch die veränderten, schwer zu übersehenden Anregungsbedingungen erklärt werden müssen (u. a. durch Zunahme der Zahl der Zusammenstöße mit der Temperatur).

Die vorhergehenden Betrachtungen können natürlich nur eine rohe Annäherung an die Wirklichkeit liefern, da eine Reihe von Faktoren (z. B. Anwesenheit von Atomionen in der Röhre), die sicher auf die Intensitätsverteilung Einfluß haben, nicht berücksichtigt worden sind

Leiden, Instituut voor theoretische natuurkunde, 5. März 1925.

---

[1]) Vgl. die Anm. 1 auf der vorigen Seite.

[2]) Etwas ganz anderes muß natürlich für die Moleküle gelten, deren Schwingungsenergie so klein ist, daß im unerregten Dampfe bei gewöhnlichen Temperaturen auch höhere Oszillationszustände in merklicher Anzahl vorhanden sind. Dann zeigt das Absorptionsspektrum neben den Banden $0 \to n$ auch noch $1 \to n+1$, $2 \to n+2$ usw. mit abnehmender Intensität. Ein Beispiel hierfür bietet das Jodabsorptionsspektrum (R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104. 1923), dessen Kantenschema einen ganz anderen Charakter zeigt, wie das eines Emissionsspektrums vom Cyantypus.

[3]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

# Über eine Beziehung zwischen der Ablösearbeit der Elektronen und dem elektrochemischen Normalpotential.

Von **A. Güntherschulze** in Charlottenburg.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 21. März 1925.)

**Mit Hilfe des vorhandenen Beobachtungsmaterials wird gezeigt, daß eine sehr enge empirische Beziehung zwischen der Ablösearbeit $\varphi_{el}$ der Elektronen und $\varepsilon_h$, dem elektrochemischen Normalpotential der Metalle, besteht. Die Größe $1{,}3\,\varphi_{el} - \varepsilon_h$ ist für 13 Metalle, für die beide Werte vorliegen, mit einer mittleren Abweichung von $\pm$ 2,5 Proz. konstant.**

In einer früheren Veröffentlichung[1]) habe ich gezeigt, daß zwischen dem elektrochemischen Normalpotential der Metalle und ihrem normalen Kathodenfall eine gesetzmäßige Beziehung besteht. Trägt man die Normalpotentiale als Abszissen, die normalen Kathodenfälle als Ordinaten auf, so liegen die Punkte für sämtliche Metalle, mit Ausnahme einiger schlechten Ionenbildner von Pt, Au und andere auf einer geraden Linie.

Später habe ich aus dem vorhandenen Versuchsmaterial abgeleitet[2]), daß der normale Kathodenfall und die Ablösearbeit $\varphi_{el}$ der Elektronen einander proportional sind.

Aus beidem folgt, daß auch die Ablösearbeit der Elektronen bei ihrem Übergang vom Metall ins Vakuum und die Ablösearbeit der positiven Ionen bei ihrem Übergang in eine wässerige Lösung, die durch die Normalpotentiale dargestellt wird, in gesetzmäßigem Zusammenhang stehen müssen. Dieser Zusammenhang ist nun in der Tat in erstaunlichem Grade vorhanden.

Fig. 1 enthält die Beziehung in Form einer Kurve.

Tabelle 1 bringt die zugehörigen Zahlenwerte, wobei die Normalpotentiale dem Werte „Messungen elektromotorischer Kräfte galvanischer Ketten von Abegg, Auerbach und Luther 1915", die Ablösearbeiten der Elektronen größtenteils den Messungen Langmuirs entnommen sind.

Die Tabelle zeigt, daß der einfache Ausdruck $(1{,}3\,\varphi_{el} - \varepsilon_h)$ sehr gut konstant ist. Während sich $\varphi_{el}$ von 1,55 bis 4,0 und $\varepsilon_h$ von $-2{,}92$ $+0{,}34$ Volt ändert, beträgt die mittlere Abweichung von den Konstanten 5,10 nur $\pm$ 2,5 Proz. Dabei ist ein regelmäßiger, geringfügiger

[1]) ZS. f. Phys. **20**, 1, 1923.
[2]) Ebenda **24**, 52, 1924.

Gang in den Konstanten der letzten Spalte der Tabelle 1 deutlich zu erkennen, so daß sich mit Hilfe einer quadratischen Gleichung eine noch genauere Übereinstimmung erzielen lassen würde. Die Kurve

$$\varepsilon_h = 0{,}1475\,\varphi_{el}^2 + 0{,}481\,\varphi_{el} - 4{,}05$$

ist gestrichelt in Fig. 1 eingetragen.

Dabei sind die Metalle nicht etwa ausgesucht, sondern ich habe von den unedelsten Metallen mit einer einzigen Ausnahme bis zu den edlen

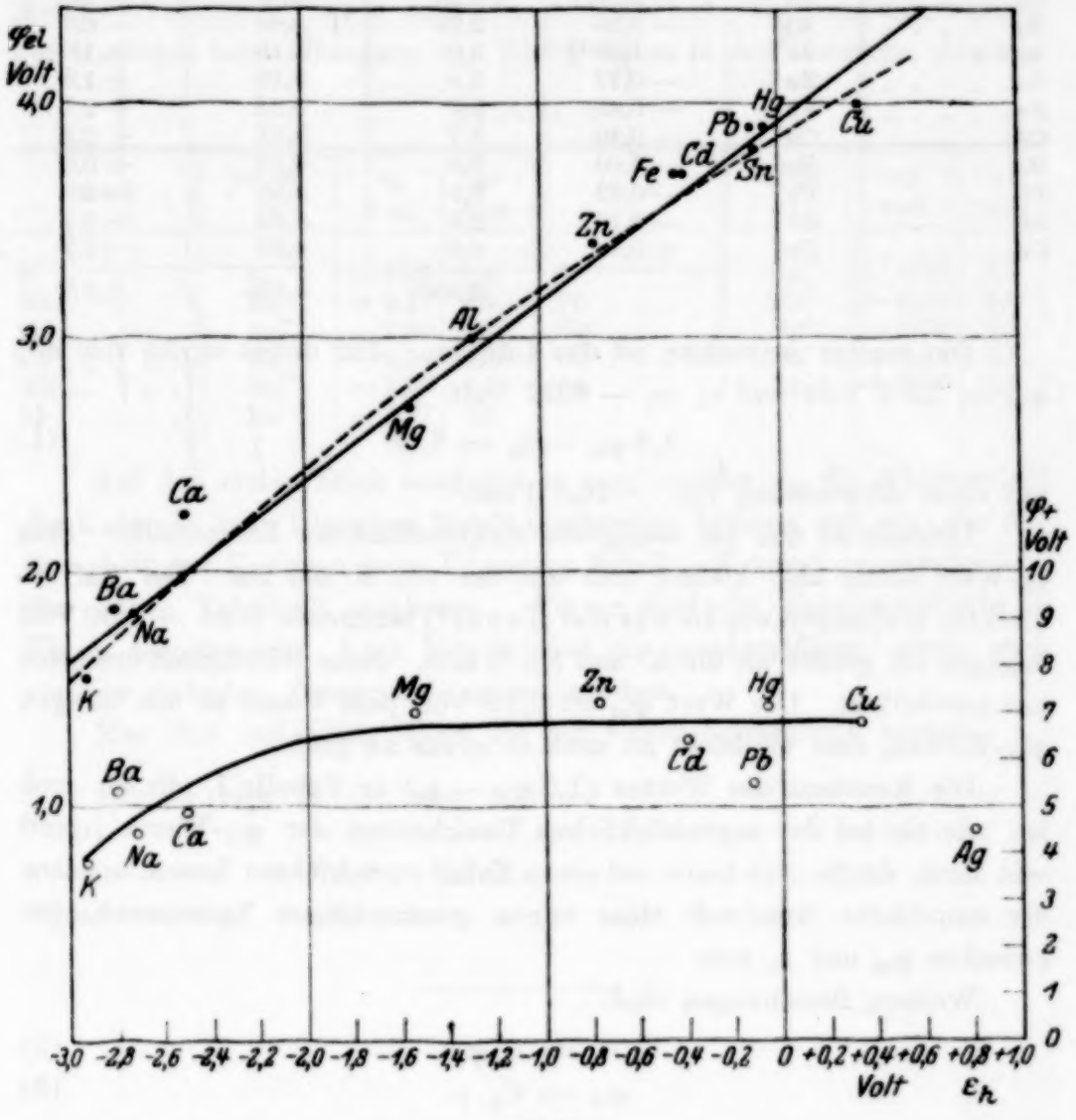



Fig. 1.

Metallen sämtliche Metalle in die Tabelle 1 aufgenommen, für die mir beide Zahlen zu Gebote standen. Es fehlt das Platin, das als Ionenbildner nicht mehr in Frage kommt, und das Silber, das den Übergang

zu ihm bildet. Bei Silber würde sich eine Abweichung von — 11,2 Proz. ergeben.

Tabelle 1.

| Metall | Ion für $\varepsilon_h$ | $\varepsilon_h$ Volt | $\varphi_{el}$ Volt | $1{,}3\,\varphi_{el} - \varepsilon_h$ Volt | Abweichung vom Mittel Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| K . . . . . | $K^{\cdot}$ | — 2,92 | 1,55 | 4,94 | — 3,1 |
| Na . . . . . | $Na^{\cdot}$ | — 2,72 | 1,82 | 5,09 | — 0,2 |
| Ba . . . . . | $Ba^{\cdot\cdot}$ | — 2,80 | 1,85 | 5,20 | + 2,0 |
| Ca . . . . . | $Ca^{\cdot\cdot}$ | — 2,50 | 2,24 | 5,33 | + 4,5 |
| Mg . . . . . | $Mg^{\cdot\cdot}$ | — 1,55 | 2,70 | 5,06 | — 0,8 |
| Al . . . . . | $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ | — 1,28 [1]) | 3,0 | 5,18 | + 1,6 |
| Zn . . . . . | $Zn^{\cdot\cdot}$ | — 0,77 | 3,4 | 5,19 | + 1,8 |
| Fe . . . . . | $Fe^{\cdot\cdot}$ | — 0,43 | 3,7 | 5,24 | + 2,7 |
| Cd . . . . . | $Cd^{\cdot\cdot}$ | — 0,40 | 3,7 | 5,21 | + 2,2 |
| Hg . . . . . | $Hg^{\cdot}$ | — 0,06 | 3,9 | 5,13 | + 0,6 |
| Pb . . . . . | $Pb^{\cdot\cdot}$ | — 0,12 | 3,9 | 4,95 | — 2,9 |
| Sn . . . . . | $Sn^{\cdot\cdot}$ | — 0,10 | 3,8 | 4,84 | — 5,1 |
| Cu . . . . . | $Cu^{\cdot\cdot}$ | + 0,34 | 4,0 | 4,88 | — 4,3 |
| | | | Mittel . . . | 5,10 | ± 2,5 |

Die einzige Ausnahme ist das Lithium. Für dieses ergibt sich mit $\varphi_{el} = 2{,}35$ Volt und $\varepsilon_h = -3{,}02$ Volt

$$1{,}3\,\varphi_{el} - \varepsilon_h = 6{,}08 \qquad (1)$$

mit einer Abweichung von + 16,6 Proz.

Lithium ist das am wenigsten elektroaffine der Edelmetalle. Sein $\varepsilon_h$-Wert sollte also kleiner sein als der von K und Na. Der auf indirekten Messungen von Lewis und Keyes [2]) beruhende Wert — 3,02 Volt dagegen ist größer als die K- und Na-Werte. Seine Richtigkeit erscheint mir zweifelhaft. Der Wert $\varphi_{el} = 2{,}35$ Volt paßt besser zu den übrigen $\varphi_{el}$-Werten, aber vielleicht ist auch er etwas zu groß.

Die Konstanz des Wertes $(1{,}3\,\varphi_{el} - \varepsilon_h)$ in Tabelle 1, die so groß ist, wie sie bei der augenblicklichen Unsicherheit der $\varphi_{el}$-Werte irgend sein kann, dürfte sich kaum auf einen Zufall zurückführen lassen, sondern der empirische Ausdruck eines engen gesetzmäßigen Zusammenhanges zwischen $\varphi_{el}$ und $\varepsilon_h$ sein.

Weitere Beziehungen sind:

$$V_n = C_1\,\varphi_{el}, \qquad (2)$$

$$\varphi_{el} = C_2 \cdot \nu, \qquad (3)$$

wo $V_n$ der normale Kathodenfall in einem gegebenen Gase, $\nu$ die langwellige Grenzfrequenz der lichtelektrischen Empfindlichkeit ist.

---

[1]) Nernst, Theoretische Chemie 1921.

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **35**, 340, 1913.

Durch die Gleichungen (1) bis (3) sind also die vier Größen: Ablösearbeit eines Elektrons beim Übergang Metall—Vakuum; Ablösearbeit eines Kations beim Übergang Metall—wässerige Lösung; normaler Kathodenfall und langwellige Grenzfrequenz der lichtelektirischen Empfindlichkeit in einen gesetzmäßigen Zusammenhang gebracht, dem theoretisch nachzugehen sehr reizvoll sein dürfte.

Weiter läßt sich aus $\varphi_{el}$, der Verdampfungswärme und der Ionisierungsspannung, die Ablösearbeit $\varphi_+$ der Kationen beim Übergang Metall—Vakuum [1]), sowie auch die Ablösearbeit (Verdampfungswärme) der Kationen beim Übergang von Elektrolyten in den Gasraum ableiten.

Tabelle 2.

| Metall | Ion für $\varepsilon_h$ | $\varepsilon_h$ Volt | $\varphi_+$ Volt | Metall | Ion für $\varepsilon_h$ | $\varepsilon_h$ Volt | $\varphi_+$ Volt |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| K . . . . . | $K^+$ | — 2,92 | 3,8 | Cd . . . . | $Cd^{++}$ | — 0,40 | 6,4 |
| Na . . . . | $Na^+$ | — 2,72 | 4,4 | Pb . . . . | $Pb^{++}$ | — 0,12 | 5,5 |
| Ba . . . . . | $Ba^{++}$ | — 2,80 | 5,30 | Hg . . . . | $Hg^+$ | — 0,06 | 7,1 |
| Ca . . . . . | $Ca^{++}$ | — 2,50 | 4,85 | Cu . . . . | $Cu^{++}$ | + 0,34 | 6,8 |
| Mg . . . . . | $Mg^{++}$ | — 1,55 | 7,0 | Ag . . . . | $Ag^+$ | + 0,80 | 4,5 |
| Zn . . . . . | $Zn^{++}$ | — 0,77 | 7,2 | | | | |

Auf den ersten Blick erscheint es angebrachter $\varepsilon_h$, die Ablösearbeit der Kationen beim Übergang Metall—wässerige Lösung, mit $\varphi_+$, der Ablösearbeit der Kationen beim Übergang Metall—Vakuum zu vergleichen. Das ist in Tabelle 2 geschehen. Ferner sind die einzelnen Werte in Fig. 1 eingetragen. Auch hier scheint ein gesetzmäßiger, wenn auch weniger einfacher Zusammenhang zu bestehen.

Nur Blei und Silber fallen aus der Kurve beträchtlich heraus.

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 507, 1925.

# Über Gaskathoden und ihre Strahlen im geschichteten Glimmlicht.

Von **E. Goldstein.**

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 31. Dezember 1924.)

**Die Ausgangsstellen der Strahlen, aus denen die Schichten des positiven Glimmlichts bestehen, sind gegen die Kathode konvex gekrümmte schalenförmige Gaskathoden, die unter geeigneten Bedingungen unmittelbar sichtbar werden.**

Die von mir vor längerer Zeit[1]) begründete Anschauung, daß die Schichten des positiven Glimmlichts Wiederholungen des Kathodenlichts darstellen, ist inzwischen ziemlich allgemein akzeptiert worden. Danach bestände also jede einzelne positive Schicht aus einem Strahlenbüschel von negativen Teilchen, die im allgemeinen in der Richtung Kathode → Anode verlaufen. In der Literatur ist nun wiederholt die Frage aufgeworfen worden, wo denn die eigentlichen Kathoden also die Ausgangsstellen dieser negativen Teilchen liegen? Die Alternative, diese Kathoden entweder an die Glaswand der Röhren zu verlegen oder Ursprungsstellen im freien Gasraum anzunehmen, ist nach der Auffassung verschiedener Autoren noch nicht sicher entschieden. Neben der Annahme fester Ringkathoden an der Glaswand hat Herr E. Gehrcke[2]) wenigstens die Möglichkeit von Gaskathoden für diese Schichten ausdrücklich zugelassen.

Ich selbst habe, da ich die Übergangsstelle von einem engen in ein weites Rohr (in der Richtung Kathode → Anode) als Ursprung der sekundären negativen Strahlenbüschel (jetzt gewöhnlich „Striktionsbündel" genannt) ansah, und da die Striktionsbündel kontinuierlich in positive Schichten übergeführt werden können, von jeher den Ursprung der Schichtstrahlen aus Gaskathoden angenommen.

Man kann nun, wie im folgenden beschrieben wird, die Schichtstrahlen und ihre einer Kathode analoge, im Gase gelegene Ursprungsfläche direkt sichtbar machen. Wir gehen dabei von einer noch nicht beschriebenen Erscheinung an der Übergangsstelle zweier verschieden weiten Rohrstücke aus. Die Kathode befinde sich dabei an der Seite des engen Querschnitts, die Anode am Ende des weiteren Rohres. Das auftretende Striktionslicht besteht aus einer Strahlung, die im Aussehen (Fig. 1) große Ähnlichkeit mit einem Bündel echter, d. h. von einer

[1]) E. Goldstein, Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1876, S. 279.
[2]) E. Gehrcke, Ann. d. Phys. (4) **15**, 509, 1904.

Metallfläche ausgesandter Kathodenstrahlen hat: ein helles, geradliniges, schwach divergentes Bündel ist rings umhüllt von diffusen, etwas weniger hellen Strahlen. Die Erscheinung ist im wesentlichen gleichartig, ob man das enge Rohr wie in Fig. 1 eine Strecke in das weitere hineinragen läßt oder ob die beiden Rohrstücke, wie am meisten üblich, direkt aneinander anstoßen oder endlich, ob man durch Einschaltung eines mit einer Öffnung versehenen Diaphragmas die Länge des engeren Rohres auf die Dicke des Diaphragmas reduziert. Es werde eine Röhre der letztgedachten Form gewählt, in welcher (Fig. 2) mittels des eingelegten

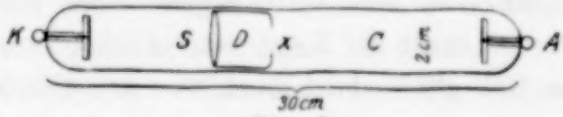



Fig. 2.

Fig. 1.

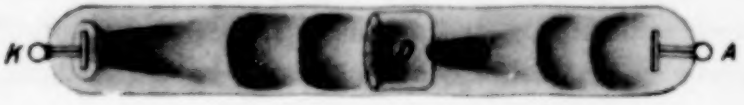



Fig. 3 a.

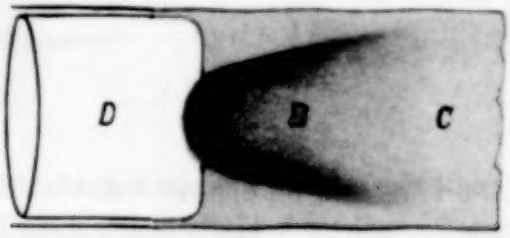



Fig. 3 b.

Schiebestückes $S$ das Diaphragma $D$ selbst verschiebbar ist. Die wesentlichen Röhrendimensionen sind in der Figur angegeben, die Elektroden sind an der Rückseite isolierte Aluminiumscheiben (15 mm Durchmesser), die Öffnung des Diaphragmas $D$ hat 10 mm Weite. Das Diaphragma sei bei geringer Gasdichte vorläufig etwa 25 cm von der Kathode entfernt. Das Striktionslicht stellt (Fig. 3 a) ein divergentes Büschel $B$ dar, das sich bis zur Weite der Röhre ausbreitet. (In Fig. 3 b ist die Erscheinung des Büschels in ungefähr natürlicher Größe nochmals dargestellt.) Nun werde bei ungeänderter Gasdichte das Schiebestück $S$ (durch Neigen der Röhre) mehr nach $K$ hin verschoben, bis der Abstand $K \rightarrow D$ nur noch einige Zentimeter beträgt. Dann tritt (die kritische Entfernung variiert mit der Gasdichte) die neue Erscheinung auf:

Es geht (Fig. 4) von der Diaphragmaöffnung in das Striktionsbündel ein heller spitzer Kegel hinein, der durch den Magneten deformiert

werden kann und sich dabei ganz so verhält wie ein Bündel Kathodenstrahlen, das von der Basis des Kegels nach seiner Spitze strömt. Verschiebt man das Diaphragma, so ist der Kegel um so länger, je näher (bis zu einer gewissen Grenze) *D* der Kathode liegt. Beträgt die durchschnittliche Länge der positiven Schichten etwa $2\,^1/_4$ cm, so erreicht der Kegel seine größte Länge, wenn das Diaphragma etwa 10 cm von der Kathode entfernt ist. Je mehr *D* sich nach der Anode hin verschiebt, desto mehr verkürzt sich der Kegel, bis er schließlich unwahrnehmbar wird. Gleichzeitig aber wächst seine Apertur.

Nähert man das Diaphragma über einen gewissen Betrag der Kathode, so wird der Kegel schließlich ebenfalls unsichtbar, indem sein Licht, an Helligkeit abnehmend, von den diffusen Strahlen des Striktionsbüschels sich nicht mehr abhebt. Je mehr die Gasdichte gesteigert wird, bei desto größerer Annäherung an die Kathode bleibt der Kegel zunächst noch erkennbar. Erst wenn die Dichte so weit gestiegen ist, daß bei der vorliegenden Röhre der Dunkelraum an der Kathode nur noch 6 mm dick

Fig. 4.

Fig. 5.

ist, und zugleich wegen des geringen Abstandes $K \rightarrow D$ durch die Öffnung von *D* auch echte Kathodenstrahlen hindurchtreten, ist der von *x* ausgehende Kegel wenigstens nicht mehr in seiner ganzen Länge unterscheidbar. Gleichwohl scheint er weiter zu existieren: denn man sieht noch seinen Spitzenteil frei im Raume inmitten der von *K* ausgesandten echten Kathodenstrahlen schweben; der Spitzenteil zeigt dann unter dem Einfluß eines Handmagnets noch dieselben Bewegungen und Deformationen, wie wenn der ganze Kegel bis zu seiner Basis zu verfolgen ist.

Diese Basis ist nun eine sphärisch gekrümmte, gegen die Kathode hin konvexe und scharf abgegrenzte Lichtfläche. Von ihr entspringen die Strahlen, die den Kegel bilden. Sie gehen also nicht von einem ringförmigen Teil der Glaswand, sondern von einer Gaskathode aus, welche die Gestalt einer gegen die Anode hin konkaven dünnen Schale hat.

Nun ist mit dieser Feststellung die Frage, ob der Kegel an dem Aufbau der ganzen positiven Schicht beteiligt ist, noch nicht ohne weiteres erledigt. Denn der Kegel bildet ja zunächst nur einen Teil, und zwar den zentralsten Teil der Schicht, die im ganzen ein erheblich größeres

Volumen und einen anderen Umriß hat (Fig. 5). Aber wir erinnern uns der Struktur des (auf den Dunkelraum folgenden) echten Kathodenlichts: Gibt man der Metallkathode ebenfalls die Form einer Schale, so erhalten wir für das Kathodenlicht eine völlig analoge Form und Struktur wie für die beschriebenen positiven Schichten. Denn von der konkaven Kathode geht ein konvergenter heller (in Stickstoff und Luft blauer) Strahlenkegel aus; seine Strahlen aber werden durch den Anprall an die auf ihrem Wege liegenden Gasteilchen diffundiert und der scharfe Innenkegel ist deshalb von einer dicken Wolke diffuser Strahlen umhüllt, welche die Hauptmasse der Außenschicht des kathodischen Glimmlichts bilden. Ganz ebenso wird der (in Stickstoff und Luft) rötliche Strahlenkegel, der von der konkaven Gaskathode ausgeht, diffundiert, und die diffusen, den

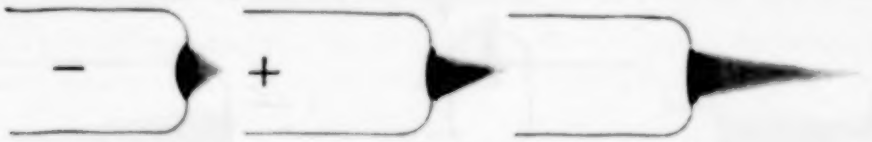



Fig. 6a Fig. 6b. Fig. 6c.

Fig. 6d. Fig. 6e.

scharfen Kegel einhüllenden Strahlen bilden dann den größten Volumenanteil der positiven Schicht. — Die Krümmung der schalenförmigen Gaskathode variiert mit dem Abstand des Diaphragmas von der Metallkathode *K*. Wird, nachdem die Erscheinung bei genügender Evakuation für eine bestimmte Lage von *D* aufgetreten ist, die Gasdichte weiter verringert, so wird die Krümmung der Kegelbasis (Fig. 6 a bis 6 e) immer geringer, bis diese Basis schließlich eine Ebene mit parallelen Strahlen bildet. Entsprechend vergrößert sich die Krümmung bei steigender Gasdichte, bis die Fläche mehr als einen Quadranten bildet und rundlich knopfförmig erscheint.

Das ganze Phänomen tritt nur auf, wenn zwischen dem Diaphragma und der Metallkathode keine positiven Schichten mehr liegen.

Nach dem Angeführten begreift man ohne weiteres die Formänderungen des positiven Kegels, die bei geänderter Gasdichte oder geändertem Kathodenabstand des Diaphragmas eintreten. Denn durch die gleichzeitigen Krümmungsänderungen der Gaskathode erklärt sich die größere oder geringere Konvergenz der von ihr ausgesandten, im

wesentlichen zu ihr annähernd normalen Strahlen, zugleich also die kleinere oder größere Länge des Strahlenkegels. Wodurch aber wird die Krümmung der Gaskathode unter den erwähnten Einflüssen geändert?

Für die Ursache halte ich eine Abstoßung, welche durch die Kathodenstrahlen (geschleuderte Elektronen) selbst auf die Schichtbasis ausgeübt wird, und zwar um so stärker, je näher die letztere der Kathode liegt, also je mehr Energie in dem abstoßenden Kathodenbündel noch enthalten ist. Daß es sich nicht um eine elektrostatische Abstoßung seitens der Metallkathode handelt, scheint mir daraus hervorzugehen, daß man die Richtung der Abstoßung mittels des Magnets beeinflussen kann, z. B. wenn man die ursprünglich geradlinig vor dem Seitenrohr $r$ vorüberstreichenden Kathodenstrahlen durch den Magnet (Fig. 7) nach $r$ umbiegt.

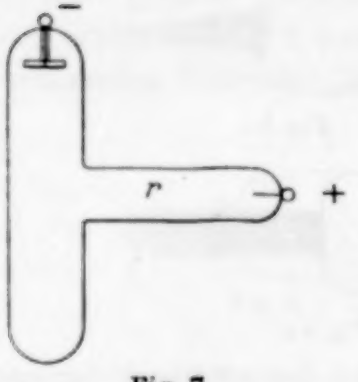



Fig. 7.

Fig. 8.

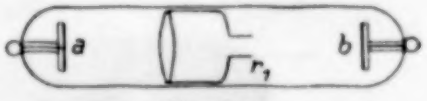



Fig. 9.

Dann weichen die Schichten abgestoßen nach der Anode $A$ zurück. Nimmt man nun eine solche von den Kathodenstrahlen selbst bewirkte Abstoßung an, so würde, wenn die von den Kathodenstrahlen getroffene Schicht frei beweglich wäre, durch diese Abstoßung nur eine Fortbewegung der Schicht gegen die Anode hin bei konstant bleibender Gestalt resultieren. Wenn aber in Richtung der Entladung eine starke schnelle Querschnittsänderung erfolgt, so zeigt die Beobachtung, daß die an der Übergangsstelle gebildete Schicht in weiten Grenzen der Diaphragmaverschiebung und der Dichteänderung nahezu unbeweglich bleibt, — die Schicht „klebt“ an der Sprungstelle der Querschnitte, während die nach der Kathode hin voraufgehenden, sonst ihr anscheinend ganz gleichen Schichten, z. B. bei abnehmender Gasdichte, sich immer mehr nach der Anodenseite hin verschieben und dann von der stehengebliebenen Schicht gleichsam verschluckt werden. Ist nun die letztere allein übrig, so klebt sie mit ihrem Umfang weiter, aber die auf sie wirkende Abstoßung macht

sich nun dadurch geltend, daß sie auf die Grenzschale drückt und diese mehr und mehr abplattet. Die von der Schale ausgehenden Strahlen werden daher immer weniger konvergent, ihr Kegel muß sich verlängern.

Der Kegel wird nicht an jeder beliebigen Diaphragmaöffnung erkennbar, sondern es kommt auf das Verhältnis der Öffnung zur Weite des umgebenden Zylinders $C$ an. Wurde bei gleicher Weite von $C$ (2 cm) die Diaphragmaöffnung von 10 mm auf 15 mm vergrößert, so war das Kegelphänomen nicht sichtbar. Es zeigte sich deutlich aber auch bei 15 mm $D$ = Öffnung, wenn der Durchmesser des Zylinders $C$ von 2 cm auf 3 cm vergrößert wurde. — Bei gleichbleibender Weite von $C$ zerstört eine Verkleinerung der Öffnung $x$ den Kegel niemals, sondern läßt ihn nur heller erscheinen. Umgekehrt wird man vermuten dürfen, daß das Unsichtbarwerden bei zunehmender Vergrößerung von $x$ nur auf

Fig. 10a.

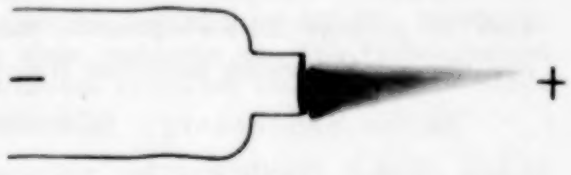



Fig. 10b.

Lichtschwächung, nicht auf Vernichtung der Kegelstrahlung beruht. An Stelle eines (festgeschmolzenen oder verschiebbaren) Diaphragmas kann zur Erzeugung des Schichtkegels auch ein Zylinderrohr benutzt werden, gleichviel, ob ein festgeschmolzenes Innenrohr $r$ wie in Fig. 8 oder ein bewegliches Stück $r_1$ wie in Fig. 9. Dabei läßt der Schichtkegel an $r$ bzw. $r_1$ sich erzeugen, sowohl wenn $a$ oder wenn $b$ Kathode ist. Im ersten Falle hat der Schichtkegel die in Fig. 10a skizzierte Lage, im zweiten Falle wie in Fig. 10b.

Wenn das Diaphragma oder das verschiebbare Rohr $r_1$ so weit von der Kathode entfernt wird, daß die Kathodenstrahlen keine merkliche Abstoßung mehr auf den Kegel bzw. seine Basis ausüben, so bildet der Umriß des letzteren sich zu einem becherähnlichen Gebilde um, wie in Fig. 11 mit sattelförmigem Umriß, also konkaver Leitlinie. Die Entstehung einer solchen Form beruht teilweise darauf, daß die aufeinanderfolgenden Durchschnitte der Strahlen, wie bei einer diakaustischen Fläche, zusammen eine Kurve bilden, teilweise darauf, daß die Glaswand eine negative Ladung besitzt und auf die unter diesen Verhältnissen weichen Strahlen eine seitliche zur Einbuchtung führende Abstoßung ausübt. —

Oben war erwähnt worden, daß die beschriebenen Strahlenkegel nur erkennbar sind, wenn kein anderes positives Licht zwischen der Öffnung $x$ und der Metallkathode liegt, wenn $x$ also direkt von Kathodenstrahlen getroffen wird, und diese durch ihre Abstoßungskraft die sichtbare Gaskathode und deren Strahlen veranlassen. Den Kathodenstrahlen sind

Fig. 11.

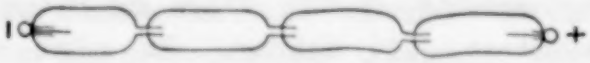



Fig. 12.

die Striktionsstrahlen qualitativ gleichartig. Es überrascht daher nicht, daß bei einer wie in Fig. 12 gegliederten Röhre bei der angezeigten Stromrichtung in der ersten Schicht hinter jedem eingesenkten Röhrchen $r$ der beschriebene Kegel ebenfalls auftritt. Die Striktionsstrahlen besitzen aber zu geringe Abstoßungskraft, um die entsprechenden Phänomene in den übrigen Schichten desselben Rohrgliedes zu bewirken.

Berlin-Schöneberg, Laboratorium der Universitäts-Sternwarte.

# Über Verfestigung von Einkristallen durch Legierung und Kaltreckung.

Von **P. Rosbaud** und **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

Mit 19 Abbildungen. (Eingegangen am 26. Februar 1925.)

**Die Formfestigkeit von Metallkristallen wird quantitativ durch die auf die Gleitfläche bezogene Schubspannung in der Gleitrichtung beschrieben, bei deren Erreichung plastische Deformation eintritt. Diese kritische Schubspannung ist unabhängig von der gleichzeitig auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung. Der Anstieg der kritischen Schubspannung (Verfestigung) von Zn-Kristallen durch Legierung wird für eintretende Mischkristallbildung am System Zn-Cd, für das Auftreten eutektischer Einschlüsse am System Zn-Sn untersucht. Die Einschlüsse treten hier vorwiegend in Schichten parallel zur Basisfläche auf. — Die Form der Dehnungskurven von Zn-Kristallen hängt systematisch von der Lage der wirkenden Gleitfläche ab. Das Studium dieser Kurven ergibt, daß eine Abhängigkeit der Verfestigung durch Kaltreckung von der Normalspannung auf die Gleitfläche, wenn überhaupt, so nur in geringem Maße vorhanden ist. Die Verfestigbarkeit durch Kaltreckung von Zn-Cd-Mischkristallen nimmt mit zunehmendem Cd-Gehalt erheblich ab.**

P. Ludwik[1]) hat die Verfestigung polykristalliner Metalle, welche mit Kaltreckung oder Legierung derselben einhergeht, von einem einheitlichen Gesichtspunkt aus zu erklären versucht[2]). In beiden Fällen macht er geringe Raumgitterstörungen, welche einerseits als Folge der Kaltreckung auftreten, andererseits durch die Einlagerung von Fremdatomen bewirkt sein sollen, für die Verminderung der Plastizität verantwortlich (Blockierung der Gleitflächen).

Das Studium des Dehnungsvorganges an Einkristallen hat nun vor allem durch Arbeiten M. Polanyis zu einer Präzisierung der Raumgitterstörungen, die durch Kaltreckung in den Gleitflächen auftreten und für die Verfestigung verantwortlich gemacht werden, geführt[3]). Da die Gleitung entlang mehr oder minder gekrümmten Flächen erfolgt, stoßen an den Gleitflächen elastisch gedehnte Gitterpartien auf elastisch gepreßte. Die einander entsprechenden unmittelbar benachbarten Gitterpunkte zweier Gleitschichten können daher nicht Punkt für Punkt aufeinander passen. Das Gitternetz ist entlang den Gleitflächen unter-

[1]) P. Ludwik, ZS. d. Ver. d. Ing. **63**, 142, 1919.

[2]) Unter Verfestigung wird in dieser Arbeit stets Erhöhung des Widerstandes gegen plastische Deformation, also „Formverfestigung" verstanden.

[3]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **12**, 68, 1922; M. Polanyi und E. Schmid, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 25, 1923; G. Masing und M. Polanyi, Erg. d. exakt. Naturw. **2**, 1923.

brochen. Gleichen sich diese durch Reibungskräfte fixierten Störungen mit der Zeit oder auch durch Temperaturerhöhung aus, so nimmt der Kristall wieder seine ursprünglichen Festigkeitseigenschaften an: „Kristallerholung“ [1]). Daß im gereckten, nicht erholten Kristall auch die Gleitung entlang einer anderen, das erste Gleitflächensystem schneidenden Gleitflächenschar erschwert ist, ergibt sich nach dem Obigen daraus, daß die ersten Gleitflächen ja Trennungsflächen darstellen, in denen der regelmäßige innere Bau gestört ist.

Die vorliegende Arbeit beabsichtigt nun auch die Verfestigung durch Legierung am Einkristall zu studieren [2]). Als Basis gingen wir von dem in Einkristallform bisher am besten untersuchten Metall, dem Zn, aus, dem wir geringe Mengen von Cd bzw. Sn zusetzten [3]). Der erste Teil der Arbeit befaßt sich nur mit dem Beginn der plastischen Deformation, also der Veränderung der Formfestigkeit mit dem Zusatz an Fremdmetall. Der zweite Teil verfolgt dann weiter die Verfestigbarkeit während der Deformation.

Als Maß der Formfestigkeit eines Kristalls kann nicht die Elastizitätsgrenze oder, wenn erst Dehnungen von einigen Promille beobachtbar sind (wie in der vorliegenden Untersuchung), die Streckgrenze herangezogen werden. Die Konstante, welche die Plastizität eines Kristalls beschreibt, ist vielmehr die in der Gleitrichtung wirkende Schubspannung pro Quadratmillimeter Gleitfläche, welche die erste Dehnung bzw. jene, die der Streckgrenze entspricht, verursacht, worauf der eine von uns hingewiesen hat [4]). Es hatte sich nämlich durch Untersuchung verschieden orientierter Kristalle gezeigt, daß diese kritische Schubspannung unabhängig von der auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung ist. Bei — 185° C beträgt sie für den Zn-„Kahlbaum“-Kristall an der Streckgrenze [5]) 126 g pro Quadratmillimeter Basis-(gleit)-fläche in der Gleitrichtung (digonale Achse I. Art). Die in dieser Arbeit durchgeführte Bestimmung dieser Konstanten für Zimmertemperatur ergab den Wert

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, l. c.: Gross, ZS. f. Metallkde. **26**. 18, 1924.

[2]) Ein erster Versuch, legierte Einkristalle zu erhalten, wurde seinerzeit von M. Polanyi und A. Szegö ausgeführt.

[3]) Es schien uns hierbei gleichzeitig möglich, einen Beitrag zur Frage der Mischkristallbildung an der Zn-reichen Seite der beiden Systeme zu liefern.

[4]) E. Schmid, Verh. d. Intern. Kongr. f. angew. Mechan., Delft, April 1924. Im folgenden l. c. bezeichnet. Derselbe, ZS. f. Metallkde. **16**. 486, 1924.

[5]) Es konnten erst Dehnungen bei etwa 0,3 Proz. beobachtet werden. In der Materialprüfung wird als Streckgrenze jene Spannung bezeichnet, welche Dehnung von 0,2 Proz. verursacht.

94 g (± 3 g) pro Quadratmillimeter Basisfläche. Trotzdem die Normalspannung bei den untersuchten Orientierungen zwischen 8 und 460 g/mm² schwankt, ist ein Einfluß derselben auf das Einsetzen deutlicher Abgleitung nicht erkennbar.

Die Untersuchung der mit Cd legierten Kristalle, deren Dehnbarkeit gegenüber den reinen Zn-Kristallen keineswegs herabgesetzt ist, ergab ein außerordentlich starkes Ansteigen der für die Streckgrenze charakteristischen Schubspannung, welche bei 1,03 Proz. Cd-Gehalt das 12,5fache des für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall gültigen Wertes erreicht. Die metallographische Untersuchuug zeigte in den 1,03 Proz. Cd enthaltenden Kristallen bereits Spuren von eutektischen Einschlüssen; bei 0,53 Proz. Cd-Gehalt liegt noch ein homogener Mischkristall vor[1]).

Bei den mit Sn legierten Zn-Kristallen zeigte sich in völliger Übereinstimmung mit der Literatur, daß bereits bei 0,1 Proz. Sn-Zusatz deutlich eutektische Einschlüsse auftreten. Trotzdem zeigen die Drähte auch bei 2 Proz. Sn-Zusatz noch völlig den Charakter von Einkristallen[2]). Ihre Dehnbarkeit ist die der reinen Zn-Kristalle; die Dehnung geht unter Bandbildung vor sich, wobei die Derbheit der Gleitlinien mit zunehmendem Eutektikumsgehalt zunimmt. Die stäbchenförmigen Eutektikumseinschlüsse sind nicht gleichmäßig im Kristall verteilt. Sie ordnen sich vorzugsweise in zueinander parallelen Schichten an, welche der hexagonalen Basisfläche parallel verlaufen. Die verfestigende Wirkung der eutektischen Einschlüsse ist weit geringer als die der Mischkristallbildung im Falle des Cd-Zusatzes. Die Schubspannung an der Streckgrenze erreicht zwar bei 0,5 Proz. Sn das etwa Dreifache des für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall gültigen Wertes, steigt dann aber nur mehr sehr langsam an. Die Bestimmung dieser kritischen Schubspannung stellt, wie vor allem aus dem Beispiel des Zn-Cd-Mischkristalls hervorgeht, ein analytisches Hilfsmittel von außerordentlicher Schärfe dar.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die durch Kaltreckung bewirkte Verfestigung behandelt und es wird zunächst getrachtet, eine Antwort auf die Frage zu erhalten, ob diese Verfestigung von der Orientierung des Kristalls abhängt. Wenn auch ein Einfluß der Normalspannung auf den Beginn der plastischen Deformation nicht nachgewiesen werden

---

[1]) Bei größeren Cd-Zusätzen als 1,03 Proz. war es nicht mehr gelungen, Einkristalle nach dem Czochralskischen Ziehverfahren, welches in dieser Arbeit durchweg zur Herstellung der Kristalle verwendet wurde, zu gewinnen.

[2]) Mit mehr als 2 Proz. Zn-Gehalt konnten keine Einkristalle mehr erhalten werden.

konnte, so ist dadurch für die Frage, ob die Normalspannung auch auf die durch die Kaltreckung bewirkte Verfestigung ohne Einfluß ist, noch nichts ausgesagt. Die direkt im Festigkeitsprüfer erhaltenen Dehnungskurven zeigen einen von der Orientierung des betreffenden Kristalls abhängigen Verlauf[1]). Es fragt sich nun, ob diese Änderung der Dehnungskurvenform mit der Kristallorientierung eine derartige ist, daß die bei der Reckung eintretende Verfestigung orientierungsabhängig ist oder nicht. Dies wurde in der Weise untersucht, daß für die einzelnen Orientierungen die nach einer konstanten Abgleitung beobachtete Erhöhung der Gleitreibung, welche die „innere" Verfestigung des Kristalls darstellt, bestimmt wurde. Die durch eine 10proz. Abgleitung bewirkte Erhöhung der Schubfestigkeit scheint zwar eine geringe Abnahme mit zunehmendem Normalzug senkrecht zu den Gleitflächen zu zeigen, doch sind zu einer völligen Klarstellung dieser Frage weitere Versuche, insbesondere Dehnungsversuche unter allseitigem Druck erforderlich. Sollte durch weitere Versuche die Unwirksamkeit der Normalspannung auf die Verfestigung erwiesen werden, so würde der Verlauf der Dehnung von Kristallen verschieden orientierter Gleitfläche durch eine einzige Kurve, welche die Schubspannung als Funktion der Abgleitung darstellt, beschrieben werden. Diese Kurve würde das Analogon der Ludwikschen „Fließkurve"[2]) für den Einkristall bilden.

Des weiteren wurde sodann getrachtet, die durch Kaltreckung bewirkte Verfestigung in ihrer Abhängigkeit vom Cd-Gehalt im Zn-Cd-Mischkristall zu untersuchen. Um dies direkt durch Vergleich der entsprechenden Dehnungskurven durchführen zu können, müssen nach dem eben Gesagten solche von Kristallen gleicher Orientierung herangezogen werden. Es ergab sich hierbei um so geringere Verfestigbarkeit, je höher der Cd-Gehalt war. Je mehr Störungsstellen durch eingelagerte Fremdatome vorhanden sind, um so geringer wird der Einfluß der durch die Kaltreckung neu hinzukommenden Gitterstörungen.

Dieser Umstand scheint uns deutlich für die von P. Ludwik ausgesprochene Gleichartigkeit der durch Kaltreckung und Legierung bewirkten Ursache der Verfestigung zu sprechen. Unterschiede der durch Legierung verursachten Raumgitterstörungen von den durch Kaltreckung hervorgerufenen liegen darin, daß die ersteren keineswegs auf die Gleit-

[1]) Ist diese Orientierungsabhängigkeit der Form der Dehnungskurve einmal ermittelt, so stellt die Aufnahme einer Dehnungskurve ein Mittel zur angenäherten Bestimmung der Kristallorientierung dar.

[2]) P. Ludwik, Elemente d. technol. Mechanik, Berlin 1909.

flächen (und deren unmittelbare Nachbarschaft) begrenzt sind, und daß auch ein spontanes Ausheilen derselben, wie wir es bei den durch Kaltreckung verfestigten Kristallen in der „Kristallerholung" vor uns haben, nicht eintreten kann.

Die Reißfestigkeit der Zn-Cd-Mischkristalle, welche durch eintretende Prismenabgleitung gegeben ist, zeigt einen leichten Anstieg mit zunehmendem Cd-Gehalt, was wohl durch eine mit diesem einhergehende Erhöhung der Gleitreibung auch in der Prismenfläche genügend erklärt ist.

## I. Die Formfestigkeit reiner und legierter Kristalle.

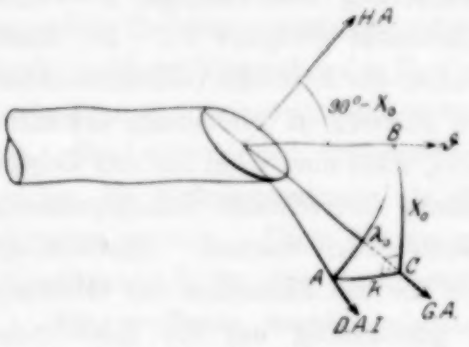
1. Die Streckgrenze des Zn-Kristalls. Der Mechanismus der plastischen Deformation von Kristallen läßt es bereits erwarten, daß nicht eine von der kristallographischen Orientierung unabhängige, konstante Streckgrenze zur Beschreibung ihrer Plastizität geeignet ist. Da dieser Mechanismus in einer Abgleitung von Teilen des Kristalls (Gleitschichten) entlang kristallographisch vorgegebenen Flächen in gleichfalls kristallographisch festgelegten Richtungen besteht, wird man wohl für den Beginn dieser Abgleitung die in der Gleitrichtung herrschende Schubspannung pro Quadratmillimeter Gleitfläche verantwortlich machen. Die sich erhebende Frage ist nur die, ob und wie die das Einsetzen der Gleitung hervorrufende Schubspannung von der gleichzeitig auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung abhängt.

M. Polanyi und E. Schmid[1]) haben gezeigt, daß bis zu hydrostatischen Drucken von 40 Atm. kein Einfluß des Druckes auf die Streckgrenze von Zn- und Sn-Einkristallen besteht. Die bei diesen Versuchen verwendeten hydrostatischen Drucke reichten hin, um den an der Streckgrenze herrschenden Normalzug senkrecht zur Gleitfläche sogar überzukompensieren. Ein Einfluß der Normalspannung auf die zur Abgleitung führende Schubspannung schien demnach nicht zu bestehen. Zu demselben Ergebnis führten Versuche des einen von uns, in denen die Streckgrenze von Zn-Kristallen mit verschiedenen Lagen der Basisfläche zur Längsachse bei — 185° C untersucht wurde[2]). Es zeigte sich die Erreichung einer in der Gleitrichtung wirkenden von der Normalspannung unabhängigen Schubspannung von 126 g pro Quadratmillimeter Basisfläche als notwendig für das Einsetzen deutlicher plastischer Dehnung.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. Phys. **16**, 336, 1923.
[2]) E. Schmid, l. c.

Wir haben nun getrachtet, diese für die Plastizität des Zn-Kristalls charakteristische Konstante für Zimmertemperatur zu bestimmen. Die Versuche wurden durchwegs an Kristallen von 1 bis 2 mm Dicke, die aus einer Zn-„Kahlbaum"-Schmelze nach dem Czochralskischen Ziehverfahren hergestellt waren, durchgeführt. Die Dehnungen erfolgten in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer (Meßbereich 1 kg). Die Belastungsgeschwindigkeit wurde klein und bei allen (auch den im folgenden besprochenen legierten) Kristallen konstant gehalten[1]). Der Lastzuwachs vor Erreichung der Streckgrenze betrug etwa 100 g in 5 Minuten. Sobald die automatisch aufgenommene Dehnungskurve (mit dreifach vergrößertem Dehnungsmaßstab) eine Dehnung von $^1/_3$ mm (in Wirklichkeit also 0,1 mm) anzeigte, wurde die dazugehörige Last abgelesen. Da die Einspannlänge der Kristalle wenig von 30 mm abwich, sind die abgelesenen




$\vartheta$ = Drahtachse,
G. A. = große Achse der Gleitellipse (Richtung größter Schubkraft),
H. A. = hexagonale Achse,
D. A. I. = digonale Achse I. Art (Gleitrichtung).

Als Gleitrichtung betätigt sich jene digonale Achse I. Art, welche der großen Achse der Gleitellipse zunächst liegt. Der Winkel $k$ zwischen diesen beiden Richtungen ist also stets kleiner als $30^0$.

Fig. 1. Lage des Kristallgitters im ungedehnten Zn-Einkristall. Die freigelegte Fläche stellt die hexagonale Basisfläche dar.

Lasten zu einer Dehnung von etwa 0,3 Proz. gehörig, entsprechen also der technologischen „Streckgrenze", welche für eine plastische Dehnung von 0,2 Proz. definiert ist.

Die Orientierung des Kristallgitters zur Längsachse des kreiszylindrischen Drahtes ist durch zwei Winkel gegeben. Als solche wählten wir den Winkel ($\chi_0$) zwischen der Drahtachse und der Basisfläche und den Winkel ($\lambda_0$) zwischen Drahtachse und Gleitrichtung (digonale Achse I. Art) (Fig. 1). Die experimentelle Bestimmung des Winkels ($\chi_0$) erfolgte durch Freilegung der Basisfläche [durch Reißen oder Brechen[2])] der Kristalle bei tiefer Temperatur auf goniometrischem

[1]) Diese Konstanthaltung ist natürlich nur bis zur Erreichung der Streckgrenze möglich, da die weitere Laständerung — bei unveränderter Stellung des Zuflußventils — von der Form der Dehnungskurve abhängt.

[2]) Kristalle mit $\chi_0$-Winkeln $\geq 54^0$ erweisen sich bei — 185° C als undehnbar. E. Schmid, l. c. Hat sich vor dem Auftreten der Basis als Reißfläche der

Wege. Der Winkel $\lambda_0$ ergibt sich aus $\chi_0$ und dem mikroskopisch gemessenen Winkel ($k$) zufolge der Gleichung $\cos\lambda_0 = \cos\chi_0 \cos k$ (vgl. das rechtwinklige, sphärische Dreieck $ABC$ der Fig. 1). Bei sehr schräger Ausgangslage der Basis erfolgte die Bestimmung der Kristallorientierung röntgenographisch. Fig. 2 möge einen Weg zeigen, wie es auch in einem solchen Falle, in dem ja das Freilegen der Basisfläche nicht mehr gelingt, möglich ist, den Winkel $\chi_0$ direkt am Kristall zu messen. Benutzt wird hierzu die Verzerrung ursprünglich kreisförmiger Rillen am Ausgangskristall durch Dehnung desselben.

Aus Fig. 1 ersieht man ohne weiteres, wie aus der die Erreichung der Streckgrenze bezeichnenden, in Richtung der Drahtachse wirkenden

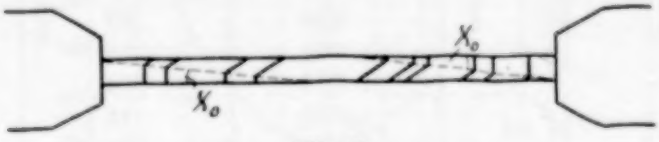



Fig. 2.

Bestimmung des Neigungswinkels $\chi_0$ der Basis bei sehr schräger Lage derselben im Ausgangskristall. Die (atypischen) Querrillen des Ausgangskristalls werden durch die Dehnung verzerrt. Durch die Verbindung der Knickstellen der ursprünglich quer verlaufenden Rillen ist die Lage der Gleitflächen scharf bestimmt.

Last $Q$ Schubspannung und Normalspannung auf die Basis-(gleit)-fläche bestimmt werden. In der Gleitrichtung wirkt die Komponente $Q\cos\lambda_0$ und normal zur Gleitfläche die Komponente $Q\sin\chi_0$. Beide sind noch durch die Größe der Gleitfläche zu dividieren. Sei $q_0$ der Ausgangsquerschnitt des Kristalls, dann ist der Flächeninhalt der Gleitellipse gleich $q_0/\sin\chi_0$, und für die Schubspannung $S_0$ und die Normalspannung $N_0$ erhalten wir:

$$S_0 = \frac{Q}{q_0}\sin\chi_0\cos\lambda_0; \tag{1}$$

$$N_0 = \frac{Q}{q_0}\sin^2\chi_0. \tag{2}$$

Die Streckgrenze selbst ist durch den Quotienten $Q/q_0$ gegeben. Tabelle 1 stellt das Ergebnis der Dehnungsversuche dar. Die plastische Dehnung erfolgte durchgehend durch Abgleitung entlang der Basisfläche. Man erkennt deutlich die Veränderlichkeit der Streckgrenze mit der Orientierung. Die Schubspannung hingegen zeigt sich — obwohl die

Kristall gedehnt, so gelingt es mit Hilfe der Dehnungsformel (H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, l. c.) aus den gemessenen Endwerten von $\chi$ und $\lambda$ die Ausgangswerte zu berechnen.

**Tabelle 1. Abhängigkeit der Streckgrenze des Zn-Einkristalls von der Orientierung.**

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 6°30′ | 8° | 795 | 89 | 8,7 |
| | | 702 | 79 | 7,8 |
| 14 | 14 | 527 | 124 | 31 |
| | | 552 | 130 | 32 |
| 17 30 | 19 30′ | 431 | 125 | 39 |
| | | (538) | (152)[1] | 49 |
| | | 451 | 128 | 41 |
| 18 | 18 | 374 | 110 | 36 |
| | | 381 | 112 | 36 |
| 19 | 19 | 349 | 108 | 37 |
| | | 366 | 113 | 39 |
| 25 30 | 30 | 233 | 87 | 43 |
| 31 30 | 33 | 171 | 75 | 47 |
| | | 174 | 76 | 48 |
| 35 | 36 30 | 160 | 74 | 53 |
| | | 151 | 70 | 50 |
| 44 | 52 | 160 | 69 | 78 |
| | | 197 | 84 | 95 |
| | | 172 | 74 | 83 |
| 47 | 48 | 161 | 79 | 86 |
| | | 149 | 73 | 80 |
| 48 | 52 | 237 | 109 | 133 |
| | | 250 | 115 | 140 |
| 55 30 | 57 30 | 228 | 101 | 155 |
| | | 244 | 108 | 166 |
| 60 | 63 | 220 | 86 | 164 |
| | | 296 | 115 | 221 |
| | | 244 | 95 | 182 |
| 63 30 | 63 30 | 216 | 86 | 173 |
| | | 212 | 85 | 176 |
| 72 | 73 30 | 271 | 74 | 245 |
| | | 317 | 86 | 286 |
| | | 290 | 79 | 262 |
| 77 | 78 30 | 435 | 86 | 415 |
| | | 457 | 90 | 435 |
| | | 485 | 95 | 463 |

$$\overline{S_0} = 94 \pm 3 \text{ g/mm}^2,$$

$\chi_0 =$ Winkel zwischen Drahtachse und Gleitfläche,
$\lambda_0 =$ Winkel zwischen Drahtachse und Gleitrichtung,
Str.-Gr. = Streckgrenze in g/mm²,
$S_0 =$ Schubspannung in g/mm² Basisfläche,
$N_0 =$ Normalspannung in g/mm² Basisfläche.

[1]) Dieser Wert wurde zur Berechnung des Mittels nicht herangezogen, da die anderen an demselben Kristall erhaltenen Werte erheblich niedriger liegen und untereinander übereinstimmen.

Normalspannung von 8 bis 463 g/mm² schwankt — merklich konstant und im Mittel $\bar{S}_0 = 94$ g/mm² Basis.

Fig. 3 zeigt dieses Ergebnis auch noch graphisch. Die Streckgrenze ist hier als Funktion von $\sin \chi_0 \cos \lambda_0$ aufgetragen, und zwar bezieht sich die linke Hälfte der Figur auf $\chi_0$-Werte $< 45^0$, die rechte auf solche $> 45^0$. Die glatten Kurvenäste sind unter der Annahme einer konstanten

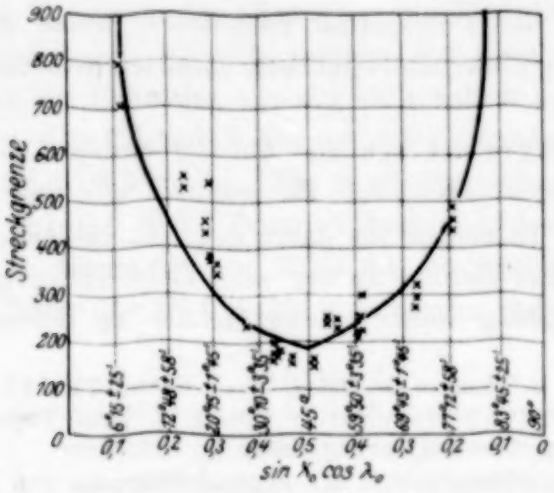



Fig. 3[1]).

Abhängigkeit der Streckgrenze des Zn-Einkristalls von der Lage der Gleitelemente. Als Abszisse ist das Produkt $\sin \chi_0 \cos \lambda_0$ aufgetragen. Die Beobachtungen links vom Abszissenwert 0,5 beziehen sich auf $\chi_0$-Winkel $< 45^0$, die rechts davon auf solche $> 45^0$. Die glatten Kurvenäste entsprechen dem Verlauf der Streckgrenze, wie er sich unter Annahme einer konstanten, von der Normalspannung unabhängigen Schubspannung ergibt. Die bei einzelnen Abszissenwerten angegebenen Winkel stellen die entsprechenden $\chi_0$-Werte und das Intervall dar, welches ihnen zufolge der Gleichung $\sin \chi_0 \cos \lambda_0 = \sin \chi_0 \cos \chi_0 \cos k$ (Fig. 1) wegen $0 \leq k \leq 30^0$ zukommt.

Schubspannung von 94 g nach der für die Streckgrenze aufgelösten Gleichung (1) berechnet. Sie gleicht die Beobachtungen gut aus.

Wir finden also das für — 185° C gewonnene Ergebnis, daß die Streckgrenze eines Zn-Kristalls nur an die Erreichung einer bestimmten Schubspannung in Gleitrichtung und -fläche gebunden ist, auch durch Dehnungsversuche bei Zimmertemperatur wieder. Die Streckgrenze des Zn-Kristalls hängt gesetzmäßig mit seiner Orientierung zusammen. Sie besitzt ein Minimum von 188 g/mm², wenn Gleitrichtung und -fläche je 45° mit der Längsachse einschließen.

---

[1]) Eine zweidimensionale Darstellung der Abhängigkeit der Streckgrenze vom Stellungswinkel $\chi_0$ der Gleitfläche verbietet sich wegen der Variabilität von $k$.

O. Faust und G. Tammann[1]) haben mikroskopisch die Elastizitätsgrenze von polykristallinem Zink gegen Zug und Druck bestimmt. Bei 1245 g/mm² traten die ersten Kristallverschiebungen auf, bei 1400 bis 1500 g/mm² die ersten vereinzelten Gleitlinien. Von Ssaposchnikow und Ssacharow[2]) wird für die Elastizitätsgrenze des Zinks 7500 g/mm² angegeben. Vor allem im Hinblick auf das im folgenden Mitgeteilte scheint uns einer der Gründe für die Erklärung des großen Unterschieds der am Einkristall und Polykristall gefundenen Werte der zu sein, daß zu den vorliegenden Einkristallversuchen chemisch reineres Zn verwendet worden sein dürfte.

2. Die Streckgrenze des mit Cd legierten Zn-Einkristalls. Als erstes Legierungssystem des Zn wählten wir das System Zn-Cd zur Untersuchung. Es schien uns dabei möglich, vielleicht auch (für das Zn-reiche Ende) einen Beitrag zu der noch nicht völlig geklärten Frage der Mischkristallbildung dieser beiden Metalle zu liefern[3]). Die Her-

[1]) O. Faust u. G. Tammann, ZS. f. phys. Chem. **75**, 111, 1910.

[2]) Ssaposchnikow u. Ssacharow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 907, 1907, zitiert nach Chem. Zentralbl. 1908, $I_1$, 111.

[3]) Neuere Untersuchungen über das Zustandsdiagramm von Zn-Cd: G. Hindrichs, ZS. f. anorg. Chem. **55**, 415, 1907, findet aus thermischen und mikrograph. Messungen, daß Mischkristallbildung höchstens bis 1 Proz. Zn bzw. 1 Proz. Cd eintreten kann. N. Puschin, ZS. f. anorg. Chem. **56**, 1, 1908, findet aus Potentialmessungen, daß auf der Cd-reichen Seite feste Lösungen bis 7 Atomprozent Zn eintreten. Kurnakow und Zemczuzny, ZS. f. anorg. Chem. **60**, 1, 1908, finden aus therm. Untersuchungen, daß die Grenze der Mischkristallbildung bei der eutekt. Temp. bei 0,8 Proz. Cd bzw. 1,5 Proz. Zn liegt. R. E. Curry, Journ. phys. chem. **13**, 589, 1909 (nach Chem. Zentralbl.), gibt auf Grund mikroskopischer Untersuchungen die Grenzen der Mischkristallbildung bei 217° zu 4 Proz. Zn bzw. 4 Proz. Cd. an. Arnemann, Metallurgie **7**, 201, 1910, schließt aus Schliffbildern, daß unterhalb 1 Proz. Cd Mischkristallbildung wahrscheinlich ist. Bruni, Sandonini und Quercigh, ZS. f. anorg. Chem. **68**, 73, 1910, und Bruni und Sandonini, ebenda **78**, 273, 1912, finden aus Schliffbildern, daß auf der Cd-reichen Seite bis 2 Atomprozente Zn-Mischkristalle vorhanden sind. Lorenz und Plumbridge, ebenda **83**, 228, 1913, schließen aus therm. und mikrogr. Analysen auf das Fehlen von Mischkristallbildung auf der Zn-reichen Seite. Bei 1 Proz. Zn wird ebenfalls noch Eutektikum gefunden.

Das Verhalten der elektr. Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Cd-Konzentration ist das eines mischkristallfreien Systems (vgl. z. B. Guertler, Jahrb. d. Rad. u. Elektr. **5**, 17, 1908).

Die Untersuchung der mechan. Eigenschaften der Zn-Cd-Legierungen lieferte bisher — mit einer einzigen Ausnahme — keinerlei Anzeichen für eine Mischkristallbildung. Maey, ZS. f. phys. Chem. **50**, 214, 1905, findet linearen Verlauf der Dichte. Ssaposchnikow und Ssacharow, Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. **39**, 907, 1907 (nach Chem. Zentralbl.), finden einen leichten Anstieg der Elastizitätsgrenze vom reinen Zn bis zur eutekt. Zusammensetzung, dann fällt sie rasch ab. Für die Härte finden sie zwei Maxima, davon eines bei der eutekt. Zusammen-

stellung der zu untersuchenden Drähte erfolgte, wie bereits erwähnt, wieder durch Ziehen aus der Schmelze, in welche die betreffenden Cd-„Kahlbaum"-Mengen eingerührt worden waren.

a) Struktur der Kristalle. Bis zu einem in die Schmelze eingebrachten Cd-Gehalt von 1 Proz. erhielten wir neben häufig auftretenden spröden Metallsträngen, die sich in der Regel als Mehrkristalle erwiesen, auch weiche, welche unter Bandbildung außerordentliche Dehnbarkeit aufwiesen, also durchaus den Charakter von Einkristallen hatten. Die Analysen der dehnbaren Kristalle zeigten, daß die Cd-Konzentration der Einkristalle mit der Schmelze, aus der sie erhalten worden waren, völlig übereinstimmte. Der Cd-Gehalt des von uns verwendeten Zn-„Kahlbaum" betrug im Mittel 0,03 Proz.[1]). Die in die Schmelzen eingebrachten Cd-Mengen waren 0,1, 0,5 und 1 Proz. Tabelle 2 gibt das Ergebnis der bei Verwendung von Einwagen von 3 bis 6 g durchgeführten Analysen und zeigt die Gleichheit des Cd-Gehalts in Schmelze und Kristallen[2]).

Tabelle 2.

Bestimmung des Cd-Gehalts von mit Cd legierten Zn-Kristallen.

| Cd-Gehalt der Schmelze Proz. | Cd-Gehalt der Einkristalle Proz. |
|---|---|
| 0,13 | 0,12 |
| 0,53 | 0,53 |
| 1,03 | 1,10 |

setzung. Voigt und Miller, Phys. ZS. **9**, 256, 1908, untersuchten den Elastizitäts- und Torsionsmodul. Die log. Dekremente zeigen bei der eutekt. Konz. ein Maximum. Glasunow und Matweiew, Int. ZS. f. Metallogr. **5**, 113, 1914, finden, daß das eine Härtemaximum, welches Ssaposchnikow und Ssacharow (l. c.) gefunden haben, nach 72stünd., das zweite bei der eutekt. Zusammensetzung nach 900stünd. Glühen bei 225° verschwindet. Die Härtekurve wird linear. Kurnakow und Achnasarow, ZS. f. anorg. Chem. **125**, 185, 1922, stellen die Möglichkeit der Härtung durch Abschrecken von Legierungen nahe der eutekt. Zusammensetzung fest.

Im Gegensatz zu diesen Untersuchungen stellt P. Ludwik, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 161, 1916, durch geringe Cd-Zusätze eine starke Erhöhung der Kegeldruckhärte fest. Diese erreicht bei 2 Proz. Cd-Gehalt ein Maximum von über 100 Proz.

[1]) Außerdem waren noch Pb und Fe in Spuren (weniger als 0,01 Proz.) nachweisbar. Für freundliche Unterstützung bei diesen Analysen sind wir Herrn H. Mark zu großem Dank verpflichtet.

[2]) Diesem Befund entspricht ein analoger von O. Feussner (Metallbörse **14**, 2049, 1924) an Al-Kristallen erhaltener. Eine Reinigung von Al durch Ziehen von Einkristallen aus der Schmelze konnte nur um einige Hundertstel Prozent erreicht werden.

Die mikrographische Untersuchung zeigte, daß bis 0,53 Proz. Cd-Gehalt die erhaltenen Kristalle noch keine Eutektikumseinschlüsse erkennen lassen, bei 1,03 Proz. Cd-Gehalt hingegen solche bereits spurenweise auftreten. In den Fig. 4 bis 6 sind die geätzten Schliffe von aus einer reinen Zn-„Kahlbaum"-Schmelze und aus ebensolchen mit 0,5 Proz. Cd bzw. 1 Proz. Cd legierten Zinkschmelzen gezogenen Einkristallen und (im Falle der Legierung mit Cd) von durch Pressen und Rekristallisieren daraus erhaltenen Polykristallen wiedergegeben. Erst bei 1,03 Proz. Cd-Gehalt ist spurenweise eingelagertes Eutektikum erkennbar. Die Grenze der Mischkristallbildung ergibt sich also zwischen 0,53 Proz. und

Fig. 4 bis 6. Schliffbilder von mit Cd legiertem Zn.
Ätzmittel: Alkoh. HCl (3 proz.).
Vergrößerung = 230.

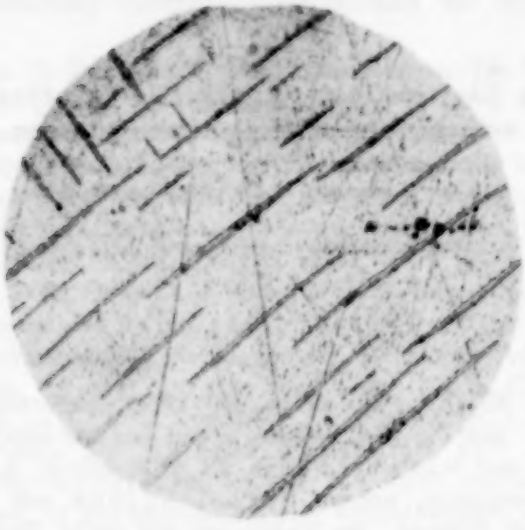


Fig. 4. Zn-(„Kahlbaum")-Kristall (0,03 Proz. Cd-Gehalt).

1,03 Proz. Cd, was mit den Ergebnissen von Hindrichs, Kurnakow, Zemczuzny und Arnemann übereinstimmt. Bei 1,5 und mehr Prozent Cd-Gehalt der Schmelze gelang es nicht mehr, dehnbare Einkristalle zu erhalten.

b) Die Schubspannung an der Streckgrenze in ihrer Abhängigkeit von der Cd-Konzentration. Einen Vergleich der Plastizität der Zn-Cd-Mischkristalle und des Zn-„Kahlbaum"-Einkristalls haben wir nach dem Obigen an Hand der Schubspannungen an der Streckgrenze durchzuführen. Die Tabellen 3 bis 5 enthalten das Ergebnis der den eingangs beschriebenen Dehnungsversuchen an Zn-Einkristallen völlig

Fig. 5 a. Einkristall.

Fig. 5 b. Polykristall.

Cd-Gehalt 0,53 Proz.
Es tritt noch kein Eutektikum auf. Mischkristalle.

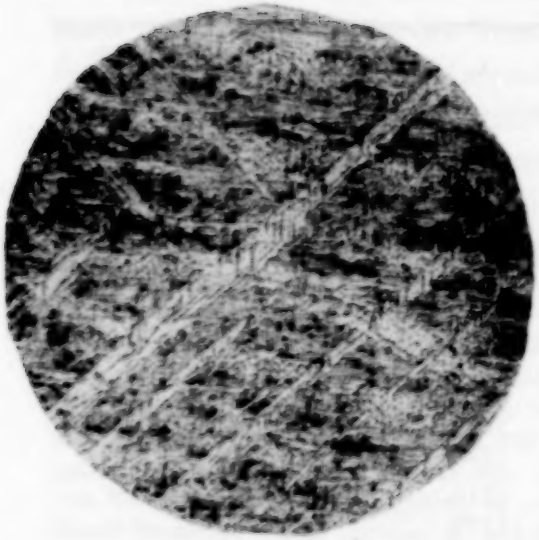


Fig. 6 a. Einkristall.

Fig. 6 b. Polykristall.

Cd-Gehalt 1,03 Proz.
Spurenweises Auftreten von Eutektikum.

Tabelle 3[1]).

Dehnungsversuche an Zn-Cd-Mischkristallen mit 0,13 Proz. Cd-Gehalt.

| $\chi_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ | Dehnung | Zerreißfestigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| 16° | 1194 | 312 | 88 | 1,28 | 4,4 |
| | 817 | 213 | 60 | 1,76 | 4,8 |
| 20 | 777 | 250 | 91 | 2,26 | 5,0 |
| | 1190 | 382 | 140 | 1,86 | 5,7 |
| | 1050 | 337 | 123 | 2,23 | 7,3 |
| 35 | 570 | 268 | 188 | 3,56 | 8,7 |
| | 784 | 368 | 258 | 4,01 | 12,0 |
| 37 | 573 | 276 | 207 | 3,42 | 7,7 |
| | 449 | 216 | 162 | 3,41 | 7,3 |
| 42 | 583 | 290 | 261 | 3,31 | 8,6 |
| 44 | 575 | 287 | 276 | 3,78 | 10,7 |
| | 509 | 236 | 228 | 4,12 | — |
| 47 | 502 | 250 | 268 | — | — |
| | 532 | 270 | 284 | 3,25 | 7,0 |

$\overline{S_0} = 282{,}5$ g/mm²,
$\overline{S_0}_{\text{korr.}} = 274$ g/mm².

Tabelle 4.

Dehnungsversuche an Zn-Cd-Mischkristallen mit 0,53 Proz. Cd-Gehalt.

| $\chi_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ | Dehnung | Zerreißfestigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| 25° | 3940 | 1510 | 700 | 1,25 | 6,9 |
| | 2400 | 920 | 426 | 2,60 | 11,9 |
| 37 | 1860 | 895 | 674 | 3,82 | 10,6 |
| | 1860 | 895 | 674 | 4,03 | 11,1 |
| 43 | 1860 | 928 | 866 | 2,48 | 8,1 |
| | 1840 | 918 | 855 | 3,38 | 9,7 |
| 53 | 1732 | 832 | 1105 | 4,07 | 11,0 |
| | 1540 | 740 | 985 | 4,42 | 12,9 |
| 57 | 1980 | 905 | 1392 | 3,89 | 10,6 |
| | 1773 | 811 | 1248 | 4,01 | 9,9 |
| 58 | 1690 | 760 | 1216 | 3,39 | 8,0 |
| | 1665 | 752 | 1197 | 4,21 | 9,9 |

$\overline{S_0} = 850{,}5$ g/mm²,
$\overline{S_0}_{\text{korr.}} = 825$ g/mm².

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in Tabelle 1.

Tabelle 5.

Dehnungsversuche an Zn-Cd-Mischkristallen mit 1,03 Proz. Cd-Gehalt.

| $\chi_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ | Dehnung | Zerreißfestigkeit |
|---|---|---|---|---|---|
| 30° | 2870 | 1242 | 718 | 2,92 | 11,7 |
| 37 | 2670 | 1300 | 966 | 3,54 | 11,2 |
| 49 | 2157 | 1068 | 1230 | 3,36 | 7,8 |
| | 2600 | 1285 | 1480 | 2,73 | 7,6 |
| 53 | 2580 | 1238 | 1645 | 4,08 | 10,9 |
| | 2100 | 1008 | 1340 | 3,30 | 8,8 |

$\overline{S_0} = 1186$ g/mm²,

$\overline{S_{0\,\text{korr.}}} = 1150$ g/mm².

analogen an Mischkristallen. Außer dem Ausgangswinkel der Basis, der Streckgrenze, Schub- und Normalspannung ist auch noch die maximale Dehnung und die Zerreißspannung angegeben, da bei dem geringen Querschnitt der Kristalle diese in dem empfindlichen Festigkeitsprüfer (Meßbereich 1 kg) bis zum Reißen gedehnt werden konnten.

Aus den Tabellen geht erneut die Abhängigkeit der Streckgrenze von der Ausgangslage der Basis hervor; die Schubspannung zeigt sich für die einzelnen Konzentrationen wieder merklich konstant (und unabhängig von der Normalspannung).

Da bei diesen Kristallen die Bestimmung des Stellungswinkel $\chi_0$ der Basis lediglich mit Hilfe der Vermessung der Gleitellipsen am (heiß gedehnten) Band oder am leichtgepreßten Ausgangskristall[1]) erfolgte, wurde am Mittelwert der für die einzelnen Konzentrationen bestimmten Schubspannung an der Streckgrenze noch eine Korrektur angebracht, welche der Nichtberücksichtigung des Winkels $k$ (vgl. Abschnitt I) entspricht. [Annahme der Übereinstimmung von großer Achse der Gleitellipse und Gleitrichtung[2]).]

[1]) Grüneisen und Goens, ZS. f. Phys. **26**, 235, 1924.

[2]) Aus 42 Bestimmungen des Winkels $k$ an reinen Zn-Einkristallen bzw. an mit Zinn legierten Zn-Kristallen hat sich derselbe in 24 Fällen zwischen 0 und 10°, in 10 Fällen zwischen 10 und 20° und in 8 Fällen zwischen 20 und 30° ergeben. Der Winkel $k$ überdeckt also den ihm zur Verfügung stehenden Bereich von 0 bis 30° nicht gleichmäßig; er bevorzugt die kleineren Werte. Auf Grund dieser Statistik wurde für cos $k$, welcher Ausdruck in die Formel für die Schubspannung eingeht (und der hier gleich 1 gesetzt worden war), ein Mittelwert in der Weise bestimmt, daß das Mittel aus den Werten der cos von 5, 15 und 25°, welchen als Gewicht die Anzahl der im Bereich $\pm 5°$ aufgetretenen $k$-Werte beigelegt wurde, gebildet wurde. $\overline{\cos k}$ ergibt sich hierbei $= 0{,}97$. Die Vernachlässigung von $k$ hat also im Mittel einen systematischen Fehler von 3 Proz. zur Folge.

Die für die Streckgrenze charakteristische Schubspannung zeigt einen außerordentlich starken Anstieg mit zunehmender Cd-Konzentration (vgl. Fig. 7). Für den Zn-Cd-Mischkristall mit 0,13 Proz. Cd beträgt sie bereits das etwa Dreifache, für den Mischkristall mit 0,53 Proz. Cd das Neunfache des für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall gültigen Wertes. Bei weiterer Zunahme des Cd-Gehalts nimmt die verfestigende Wirkung desselben (was mit der Begrenzung der Mischkristallbildung zusammenhängen dürfte) etwas ab; bei 1,03 Proz. Cd-Gehalt ist die Schubspannung auf das 12,2fache gestiegen.

Extrapoliert man die Kurve, welche die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung an der Streckgrenze vom Cd-Gehalt darstellt, geradlinig

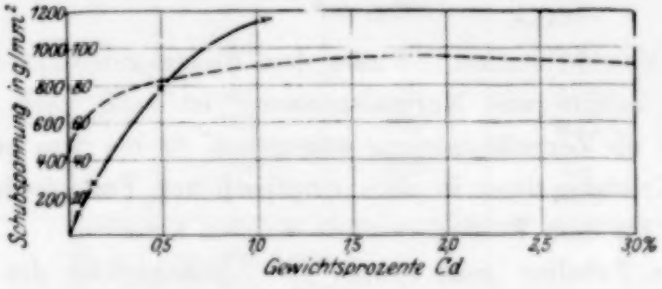



Fig. 7.

Abhängigkeit der für die Streckgrenze des Zn-Cd-Mischkristalls charakteristischen Schubspannung in der Gleitfläche vom Cd-Gehalt. (Gestrichelt ist die von P. Ludwik gefundene Zunahme der Kegeldruckhärte polykristallinen Materials eingetragen.)

bis auf 0 Proz. Cd, so ergibt sich für die Schubspannung an der Streckgrenze des Cd-freien (jedoch noch Spuren von Pd und Fe enthaltenen) Zn-Kristalls der außerordentlich niedrige Wert von 40 g/mm². Wieviel davon noch auf die Verunreinigungen durch die beiden genannten Metalle zu setzen ist, ist zunächst noch unbekannt. Jedenfalls scheint die Schubfestigkeit des Zn-Kristalls in Richtung der digonalen Achse I. Art eine außerordentlich geringe zu sein, um so mehr, da ja die angegebene Schubspannung für die Streckgrenze und nicht für die erheblich tiefer liegende wahre Elastizitätsgrenze gilt.

3. Die Streckgrenze des mit Sn legierten Zn-Kristalls. Als zweites Legierungssystem des Zn wählen wir ein solches zur Untersuchung, welches an der Zn-reichen Seite durch Fehlen jeder Mischkristallbildung ausgezeichnet ist: das System Zn-Sn, bei welchem bei Sn-Konzentrationen $\geqq$ 0,10 Proz. bereits Eutektikum beobachtet wird[1]).

[1]) B. E. Curry (l. c.) findet, daß auf der Zn-reichen Seite keine Mischkristallbildung erfolgt, auf der Sn-reichen bis 4 Proz. Zn-Mischkristalle. Arnemann (l. c.)

a) Struktur der Kristalle. Durch Ziehen aus der Schmelze gelang es bis 2 Proz. Sn-Gehalt derselben neben häufiger auftretenden, wenig oder gar nicht dehnbaren Drähten, die sich als Mehrkristalle erwiesen, auch weiche außerordentlich dehnbare zu erhalten. Die Dehnung geht bei diesen unter Bandbildung und Auftreten von parallelen Gleitlinien vor sich. Die Drähte zeigen also durchaus Einkristallcharakter. Die Derbheit der Gleitlinien nimmt mit zunehmendem Sn-Gehalt der Schmelze auffallend zu.

Daß der Sn-Gehalt der dehnbaren Kristalle dem der Schmelze gleich war, zeigen die Analysen, deren Ergebnisse in Tabelle 6 zusammengestellt sind. (Einwage 4 bis 7 g.)

Tabelle 6.

Bestimmung des Sn-Gehalts von mit Sn legierten Zn-Kristallen.

| Sn-Gehalt der Schmelze Proz. | Sn-Gehalt der Einkristalle Proz. |
|---|---|
| 0,50 | 0,51 |
| 1,00 | 1,00 |
| 1,50 | 1,50 |
| 2,00 | 1,98 |

Die mikrographische Analyse dieser Kristalle stimmt mit den bisherigen Ergebnissen durchaus überein. Bereits bei 0,1 Proz. Sn-Gehalt tritt deutlich Eutektikum auf, wie es die Fig. 8 am Einkristall und einem durch Pressen und Rekristallisieren erhaltenen Polykristall zeigt. Die weiteren Fig. 9 und 10 zeigen die Zunahme der Menge eingelagerten Eutektikums an Schliffbildern von mit 1 und 2 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen. Bereits diese beiden Bilder zeigen, daß wir es vermutlich mit stäbchenförmigen Eutektikumseinschlüssen zu tun haben, wobei die Längsachsen der Stäbchen vorwiegend in zueinander parallelen Ebenen liegen.

---

findet bei 0,1 Proz. Zn-Gehalt noch deutlich Eutektikum. Lorenz und Plumbridge (l. c.) kommen aus therm. u. mikrogr. Analyse zu dem Schluß, daß sich in den Legierungen des Zn und Sn die Metalle praktisch rein ausscheiden. P. Fuchs, ZS. f. anorg. Chem. **109**, 80, 1920, welcher nur die Sn-reiche Seite untersucht, findet aus mikroskop. und Spannungsbestimmungen, daß Mischkristalle bis zu einem Ausmaß von 0,03 Mol Zn auftreten. Die elektrische Leitfähigkeit von Zn-Sn-Legierungen nimmt linear mit dem Sn-Gehalt ab (vgl. Guertler, l. c.). Die Härte nimmt nach Calvert Johnson, Dinglers Polyt. Journ. **152**, 134, 1859, nahezu linear (mit einer leichten Verzögerung in der Gegend der eutektischen Zusammensetzung) ab. Auch P. Ludwik, ZS. f. anorg. Chem. **94**, 161, 1916, findet dies durch Bestimmung der Kegeldruckhärte von Legierungen in der Nähe der reinen Metalle bestätigt.

Wesentlich verstärkt wird dieser Eindruck durch Fig. 11, welche den geätzten Schliff des mit 1 Proz. Sn legierten Zn-Einkristalls in schwächerer Vergrößerung darstellt. Die Parallelität der Ebenen der Stäbchenachse kommt hier klar zum Ausdruck.

Die Bestimmung der kristallographischen Natur dieser ausgezeichneten Ebenen führten wir auf folgende Weise durch: An zwei Stücken eines

**Fig. 8 bis 11, 13 und 14. Schliffbilder von mit Sn legiertem Zn.**
**Ätzmittel: Alkoh. H Cl (3 proz.).**
**Vergrößerung (wenn nicht besonders angegeben) = 230.**

Fig. 8 a. Einkristall.

Fig. 8 b. Polykristall.

**Sn-Gehalt 0,1 Proz.**
**Deutliches Auftreten von Eutektikum.**

Fig. 9. Einkristall. Sn-Gehalt 1 Proz.

Fig. 10. Einkristall. Sn-Gehalt 2 Proz.

mit 2 Proz. Sn legierten Zn-Kristalls wurde durch Brechen bei tiefer Temperatur die Basisfläche freigelegt (vgl. Fig. 12). Das eine Stück wurde nun parallel zur Ebene *A B C D* (also der Zeichenfläche), das andere parallel zur Ebene *E F G H* (also senkrecht zur Zeichenfläche) abgeschliffen und geätzt. Das Ergebnis ist in den Fig. 13 und 14 zu sehen.

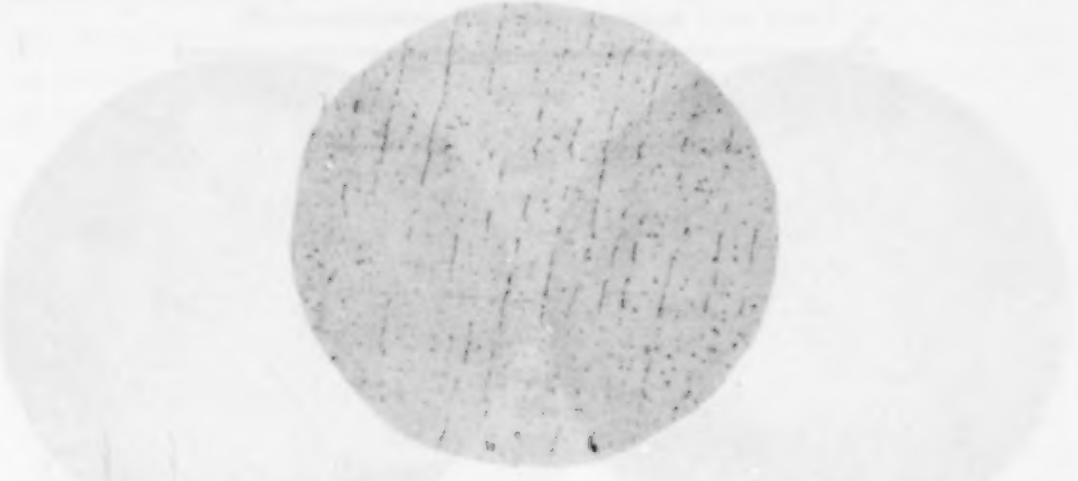


Fig. 11. Einkristall. Sn-Gehalt 1 Proz. Vergrößerung = 42. Man sieht, daß das Eutektikum vorzugsweise in zueinander parallelen Schichten angeordnet ist.

Die Ebene bevorzugter Eutektikumsabscheidung verläuft jeweils parallel der Spur der Basis in der Schliffffläche, womit die Indentität dieser bevorzugten Ebene mit der hexagonalen Basisfläche erwiesen ist[1]). Dreifache Wiederholung dieses Versuches ergab stets dasselbe Ergebnis.

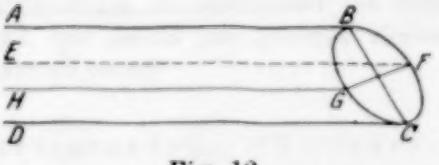



Fig. 12.
Methode zur Bestimmung der Ebene der Zn-Sn-Eutektikumseinlagerungen im legierten Zn-Kristall.

Trotz des Fehlens der Mischkristallbildung kann man auch bei mit Sn legierten Zn-Kristallen noch von Einkristallen sprechen, sie sind nur eben nicht mehr einschlußfrei. Parallel einer vorgegebenen kristallographischen Ebene sind die der Sn-Konzentration entsprechenden Eutektikumsmengen in Form stäbchenförmiger Einschlüsse im Kristall verteilt.

b) Die Schubspannung an der Streckgrenze in ihrer Abhängigkeit vom Eutektikumsgehalt[2]). Die Dehnungsversuche

[1]) Vielleicht erklärt sich hierdurch die Zunahme der Derbheit der Gleitlinien (Dicke der Gleitschichten) mit zunehmendem Sn-Gehalt der Kristalle.

[2]) Die Mengen an eingeschlossenem Eutektikum wurden aus den Sn-Konzentrationen von 0,1, 0,5, 1, 1,5 und 2 Proz. mit Hilfe der eutektischen Zusammensetzung (13,3 Proz. Zn) berechnet.

wurden analog wie beim Zn-„Kahlbaum"-Einkristall bzw. Zn-Cd-Mischkristall durchgeführt. Ihre Ergebnisse sind in den Tabellen 7 bis 11 zusammengestellt. Die Konstanz der Schubspannung an der Streckgrenze ist bei ein und derselben Konzentration wieder gewahrt; bei Anstieg der Eutektikumsmenge steigt sie an, zeigt jedoch oberhalb 0,58 Proz. Eutektikum (einer Sn-Konzentration von 0,50 Proz. entsprechend) nur mehr

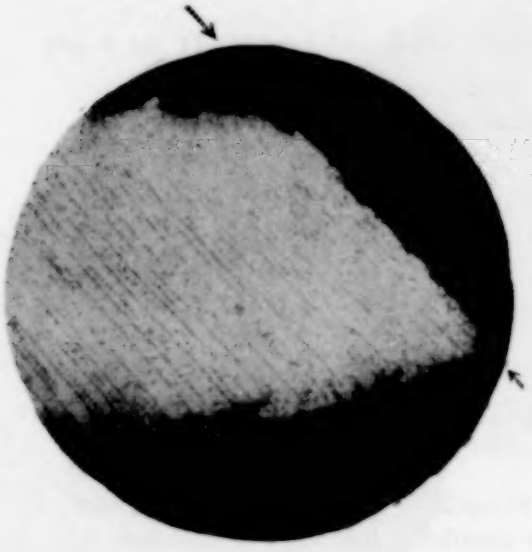


Fig. 13.

Fig. 14.

Fig. 13 und 14. Bestimmung der kristallographischen Natur der Ebene bevorzugter Eutektikumsabscheidung im Einkristall. Sn-Gehalt 2 Proz. Vergr. = 30. Die Spur der Basisebene in der Schlifffläche ist durch Pfeile bezeichnet. Sie verläuft jeweils parallel zur Ebene der Eutektikumsabscheidung, die sich somit als Basisfläche zu erkennen gibt (vgl. Fig. 8).

Tabelle 7[1]). Dehnungsversuche an mit 0,1 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen. (Eingeschlossene Eutektikumsmenge 0,12 Proz.)

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 36° | 36° | 442 | 210 | 153 |
| | | 475 | 226 | 164 |
| 43 | 49 30′ | 612 | 272 | 284 |
| | | 577 | 256 | 268 |
| 44 | 44 30 | 539 | 268 | 260 |
| | | 470 | 233 | 227 |

$\overline{S_0} = 244$ g/mm².

[1]) Die Bedeutung der Buchstaben ist dieselbe wie in den Tabellen 1 bzw. 3 bis 5.

einen schwachen Anstieg; im Höchstfalle fanden wir eine Erhöhung der Schubspannung auf das etwa Vierfache des für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall gültigen Wertes.

Tabelle 8.
Dehnungsversuche an mit 0,5 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen.
(Eingeschlossene Eutektikumsmenge 0,58 Proz.)

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 34° | 34° 30′ | 668 | 308 | 209 |
| | | 632 | 291 | 197 |
| 39 | 46 | 702 | 313 | 278 |
| | | 685 | 305 | 271 |
| 46 | 51 30 | 630 | 283 | 326 |
| | | 675 | 303 | 349 |
| 49 | 49 30 | 694 | 341 | 396 |
| | | 660 | 324 | 376 |
| 52 | 54 | 676 | 312 | 430 |
| | | 750 | 346 | 465 |

$S_0 = 313$ g/mm².

Tabelle 9.
Dehnungsversuche an mit 1,0 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen.
(Eingeschlossene Eutektikumsmenge 1.15 Proz.)

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 26° | 28° | 788 | 304 | 101 |
| | | 686 | 265 | 132 |
| 46 | 47 | 912 | 445 | 471 |
| | | 666 | 325 | 344 |
| 48 | 48 | 649 | 322 | 357 |
| | | 670 | 333 | 369 |
| 48 | 48 | 729 | 361 | 402 |
| | | 625 | 309 | 345 |
| | | 627 | 310 | 346 |
| 53 | 53 | 751 | 360 | 479 |
| | | 776 | 373 | 495 |
| 53 | 57 30′ | 742 | 318 | 474 |
| | | 605 | 259 | 386 |
| 55 | 55 | 519 | 243 | 348 |
| | | 658 | 309 | 441 |

$S_0 = 322$ g/mm².

Tabelle 10.

Dehnungsversuche an mit 1,5 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen.
(Eingeschlossene Eutektikumsmenge 1,73 Proz.)

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 40° | 41° | 758 | 368 | 313 |
| | | 760 | 370 | 314 |
| 45 | 45 | 709 | 354 | 356 |
| | | 705 | 352 | 354 |
| 45 | 45 30′ | 730 | 361 | 365 |
| | | 832 | 411 | 415 |
| 46 30′ | 47 | 798 | 394 | 418 |
| | | 767 | 378 | 402 |
| 47 | 47 | 789 | 393 | 421 |
| | | 770 | 284 | 411 |
| 48 | 49 30 | 680 | 328 | 375 |
| | | 768 | 371 | 424 |
| 53 | 53 | 794 | 381 | 507 |
| | | 766 | 378 | 490 |

$\bar{S}_0 = 373$ g/mm².

Tabelle 11.

Dehnungsversuche an mit 2 Proz. Sn legierten Zn-Kristallen.
(Eingeschlossene Eutektikumsmenge 2,30 Proz.)

| $\chi_0$ | $\lambda_0$ | Str.-Gr. | $S_0$ | $N_0$ |
|---|---|---|---|---|
| 32° | 32° 30′ | 768 | 344 | 216 |
| | | 755 | 338 | 212 |
| 46 | 50 | 829 | 381 | 428 |
| | | 862 | 396 | 445 |
| 50 30′ | 51 | 833 | 401 | 494 |
| | | 780 | 376 | 462 |
| 51 | 51 | 727 | 354 | 436 |
| | | 805 | 392 | 484 |
| 55 30 | 55 30 | 707 | 329 | 479 |
| | | 700 | 326 | 474 |
| | | 730 | 339 | 494 |
| 57 | 57 | 835 | 382 | 587 |
| | | 774 | 354 | 544 |

$\bar{S}_0 = 355$ g/mm².

Fig. 15 gibt die Abhängigkeit der kritischen Schubspannung von der Menge des eingeschlossenen Eutektikums graphisch wieder. Die Kurve verläuft von 0,5 Proz. Eutektikum an fast geradlinig und parallel zur Abszissenachse.

Die in den beiden letzten Abschnitten enthaltenen Ergebnisse zeigen die ungleich größere verfestigende Wirkung, die ein in das Gitter eintretendes Zusatzmetall (Mischkristallbildung) ausübt, gegenüber einem lediglich in Form eutektischer Einschlüsse hinzukommenden. Während ein Zusatz von 0,18 Proz. Cd eine Erhöhung der kritischen Schubspannung des Zn-„Kahlbaum"-Kristalls auf das etwa Vierfache des Ausgangswertes zur Folge hat, bewirkt erst ein 10mal so großer Sn-Gehalt (einem Eutektikumsgehalt von 2 Proz. entsprechend) dieselbe Verfestigung.

## II. Über Formverfestigung von Einkristallen durch Kaltreckung.

Im ersten Teil dieser Arbeit haben wir die Gesetzmäßigkeit untersucht, welche den Beginn der plastischen Deformation von Einkristallen (beim einfachen Zugversuch mit langsamer Belastungssteigerung) regelt. Diese Gesetzmäßigkeit ist eine überaus einfache: Sobald die für den betreffenden Kristall charakteristische auf die Gleitfläche bezogene Schubspannung in der Gleitrichtung erreicht wird, setzt deutlich plastische Dehnung ein, unabhängig von der auf die Gleitfläche wirkenden Normalspannung.

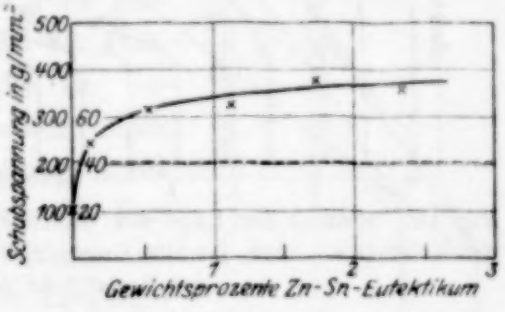



Fig. 15. Abhängigkeit der kritischen Schubspannung des mit Sn legierten Zn-Kristalls von der Menge des eingelagerten Eutektikums. (Gestrichelt ist das von P. Ludwik erhaltene Verhalten der Kegeldruckhärte eingezeichnet.)

Im weiteren Verlauf der Dehnung tritt eine sehr erhebliche Erhöhung der Gleitreibung auf: der Kristall verfestigt sich. Einige Beobachtungen über diese Verfestigung von Einkristallen durch Kaltreckung sollen in diesem zweiten Teil mitgeteilt werden.

1. Hängt die Verfestigung durch Kaltreckung von der Normalspannung ab? Um Anhaltspunkte zur Beantwortung dieser Frage, ob also die Normalspannung auch während der Dehnung unwirksam bleibt, zu erhalten, untersuchten wir die Verfestigung von Zn-Kristallen mit verschieden orientierter Gleitfläche[1]). Die Form der Dehnungskurven derselben zeigt einen sehr deutlichen systematischen

[1]) Und dementsprechend verschiedenen Normalspannungen.

Einfluß der Ausgangslage der Gleitfläche. In der Fig. 16 sind die ersten Teile je einer Dehnungskurve pro Kristall schematisch nebeneinander gezeichnet, wie sie im Festigkeitsprüfer erhalten wurden. Jeweils ist der Ausgangswinkel $\chi_0$ der Gleitfläche bei der betreffenden Kurve angeschrieben[1]). Nur ein einziges Mal wird die Regel, daß mit zunehmendem $\chi_0$-Winkel die Steilheit der Kurve abnimmt, durchbrochen. Bei Stellungswinkeln der Gleitfläche von etwa 60° verläuft die anfängliche Dehnung bei konstanter Last: liegt die Basis noch querer im Ausgangsdraht, so tritt sogar eine Lastabnahme auf. Im weiteren Verlauf der Dehnung

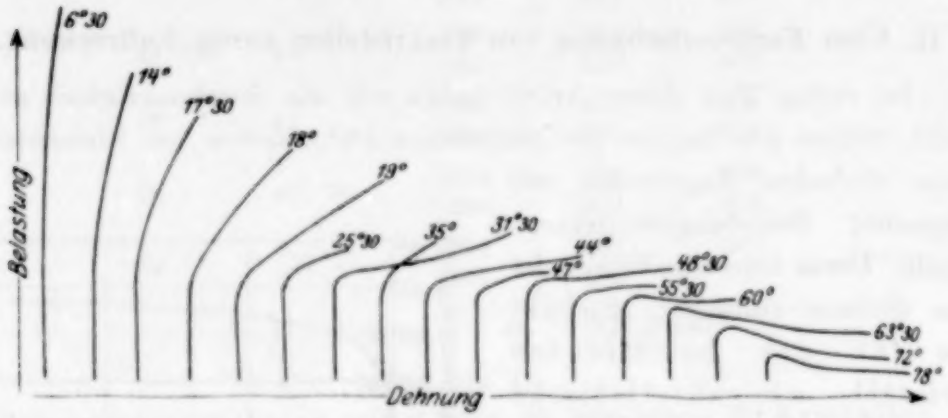



Fig. 16. Einfluß der Lage der Gleitfläche auf die Form der Dehnungskurve von Zn-Kristallen. Der jeweils angeschriebene Winkel stellt den Ausgangswinkel der Basisfläche zur Längsachse dar.

steigt jedoch auch hier die Last wieder an. An Hand der Fig. 16 sind wir imstande, aus der Form der Dehnungskurve die Lage der Basisfläche im Ausgangsdraht wenigstens näherungsweise anzugeben[2]).

Mit Hilfe dieser Dehnungskurven wurde nun in der Weise eine Prüfung der eingangs gestellten Frage versucht, daß für die einzelnen Kristalle die nach einer durch die Ausgangsorientierung bestimmten Dehnung beobachtete Erhöhung der Gleitreibung bestimmt wurde. Die Dehnungen für die einzelnen Kristalle wurden dabei so gewählt, daß die Abgleitung in allen Fällen gleich war[3]). Fig. 17 zeigt, wie die Ab-

[1]) Der Umstand, daß Querschnitt und Länge der untersuchten Kristalle nicht sehr weitgehend voneinander abwichen, bewirkte, daß die Gesetzmäßigkeit in der Veränderung der Kurvenform bereits bei den durch automatische Aufzeichnung im Festigkeitsprüfer erhaltenen Kurven zum Ausdruck kommt.

[2]) Wichtig ist hierbei jedoch, daß die Belastungsgeschwindigkeit mit der für die Fig. 16 geltenden übereinstimmt. Vgl. I. Teil.

[3]) Da zunächst wohl die plausibelste Annahme die ist, daß die Verfestigung am Einkristall mit der Abgleitung (und nicht mit der Dehnung) in einfachem Zusammenhang steht.

gleitung aus der Dehnung und dem Stellungswinkel der Gleitrichtung im Ausgangsdraht berechnet wird.

Aus dem Dreieck $BDD'$ ergibt sich $\frac{s}{l_0} = \sin\lambda_0 \operatorname{cotg}\lambda_1 - \cos\lambda_0$ und nach Elimination von $\lambda_1$ mit der Dehnungsformel $\left(d = \frac{l_1}{l_0} = \frac{\sin\lambda_0}{\sin\lambda_1}\right)$

$$\frac{s}{l_0} = \sqrt{d^2 - \sin^2\lambda_0} - \cos\lambda_0. \qquad (3)$$

Mit Hilfe dieser Formel ergibt sich die zu einer bestimmten Dehnung gehörige Abgleitung, oder wenn man sie nach $d$ auflöst, die zu einer bestimmten Abgleitung (pro Längeneinheit) gehörige Dehnung, welche eine Funktion des Ausgangswinkels der Gleitrichtung ist.

Es wurde nun für alle untersuchten Kristalle mit Hilfe der den Dehnungskurven entnommenen Lasten, der Formel (1) und der Dehnungsformel die auf die Gleitfläche (in der Gleitrichtung) wirkende Schubspannung nach einer Abgleitung von 10 Proz. bestimmt. Die Zunahme dieser Schubspannung, welche die Verfestigung durch eine 10proz. Abgleitung darstellt, ist in Fig. 18 als Funktion der Ausgangslage der Gleitfläche dargestellt.

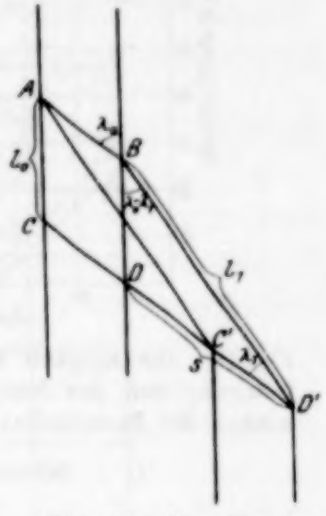



Fig. 17. Berechnung der Abgleitung aus der Dehnung.
$l_0$, $l_1$ = Anfangs- und Endlänge,
$\lambda_0$, $\lambda_1$ = Ausgangs- und Endwinkel zwischen Drahtachse und Gleitrichtung,
$s$ = gesamte Abgleitung.

Es scheint eine geringe Abnahme der Verfestigung mit zunehmendem Normalzug senkrecht zu den Gleitflächen, welcher ja mit wachsendem $\chi_0$-Winkel steigt, vorhanden zu sein. Bei den quersten Ausgangslagen der Gleitfläche zeigt sich jedoch wieder ein leichter Anstieg. Die Größe der Normalspannung ist bei diesen Versuchen im Verhältnis 1 : 50 variiert (vgl. Tabelle 1).

Zu einer völligen Klarstellung der Frage nach einer Abhängigkeit der Verfestigung durch Kaltreckung von der Normalkomponente auf die Gleitfläche sind wohl noch weitere Versuche, insbesondere Dehnungsversuche unter allseitigem Druck erforderlich.

2. Die Verfestigung durch Kaltreckung des Zn-Cd-Mischkristalls in ihrer Abhängigkeit vom Cd-Gehalt. Im ersten Teil dieser Arbeit war die außerordentlich starke Erhöhung der Formfestigkeit von Zn-Cd-Mischkristallen mit zunehmendem Cd-Gehalt be-

sprochen worden. Die zur Überwindung der Gleitreibung nötige Schubspannung steigt beispielsweise bei 0,5 Proz. Cd-Gehalt auf das Neunfache ihres Wertes für den Zn-„Kahlbaum"-Kristall. Im folgenden untersuchten wir den Einfluß des Cd-Gehalts auf die durch Kaltreckung hervorgerufene Verfestigung. Dies kann in einfacher Weise durch Vergleich von Dehnungskurven erfolgen, wobei man nach dem eben in Punkt 1 Mitgeteilten jedoch Kristalle von derselben Ausgangsorientierung heranziehen muß. Je steiler die Dehnungskurve verläuft, um so mehr

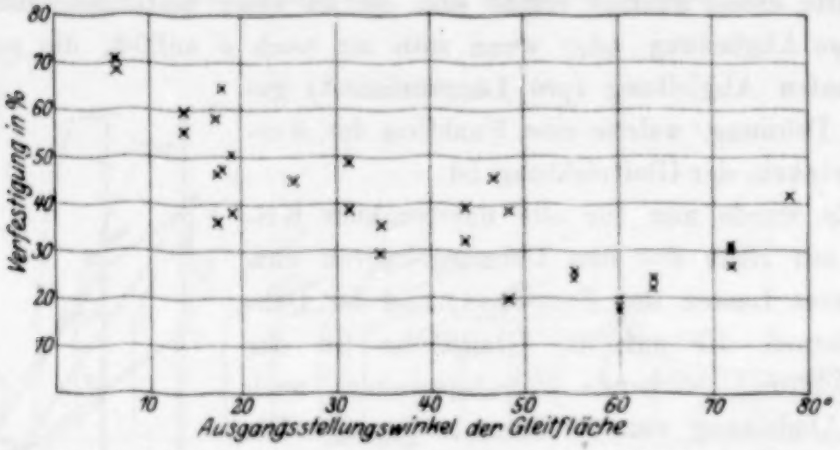



Fig. 18. Abhängigkeit der durch eine Abgleitung von 10 Proz. bewirkten Verfestigung von der Normalspannung auf die Gleitfläche (Ausgangsstellungswinkel der Basisfläche). Als Verfestigung ist die prozentuale Zunahme der Schubspannung $\frac{S_1 - S_0}{S_0} \cdot 100$ aufgetragen.

weicht sie von der „verfestigungsfreien" Kurve, welche nur Lastabnahme zeigt [1]), ab, um so stärker verfestigt sich also der Kristall.

In Fig. 19 sind durch geradlinige Verbindung der die Streckgrenze und das Zerreißen markierenden Punkte die Dehnungskurven von Zn-Cd-Mischkristallen mit ungefähr derselben Ausgangsorientierung der Gleitfläche, jedoch verschiedenem Cd-Gehalt schematisch wiedergegeben. Die Neigung der Geraden nimmt mit zunehmendem Cd-Gehalt der Mischkristalle sehr erheblich ab, was eine Abnahme der Verfestigbarkeit mit Zunahme des Cd-Gehalts bedeutet. In der Dehnbarkeit weisen die Kristalle keine Änderung, in der Zerreißfestigkeit eine leichte Zunahme mit vermehrtem Cd-Gehalt auf. Da das Reißen der Kristalle durch Abgleitung entlang einer zweiten Gleitfläche (einer Prismenfläche I. Art) erfolgt, ist der Anstieg der Zerreißspannung wohl durch die zufolge des zunehmenden Cd-Gehalts erhöhte Schubfestigkeit dieser Fläche zu erklären.

[1]) E. Schmid, ZS. f. Phys. **22**, 328, 1924.

Noch klarer wird die Abnahme der Verfestigbarkeit mit Zunahme des Cd-Gehalts durch Vergleich des Anstieges, welchen die zur Überwindung der Gleitreibung nötige Schubspannung bei den einzelnen Kristallen erfährt. In Tabelle 12 ist außer der an der Streckgrenze herrschenden Schubspannung in der Gleitfläche die, nach in allen Fällen ungefähr gleicher Dehnung, im Moment des Zerreißens herrschende angegeben. Außerdem sind auch noch die Normalspannungen zu Beginn und Ende der Dehnung und schließlich die Dehnung selbst in der Tabelle enthalten.

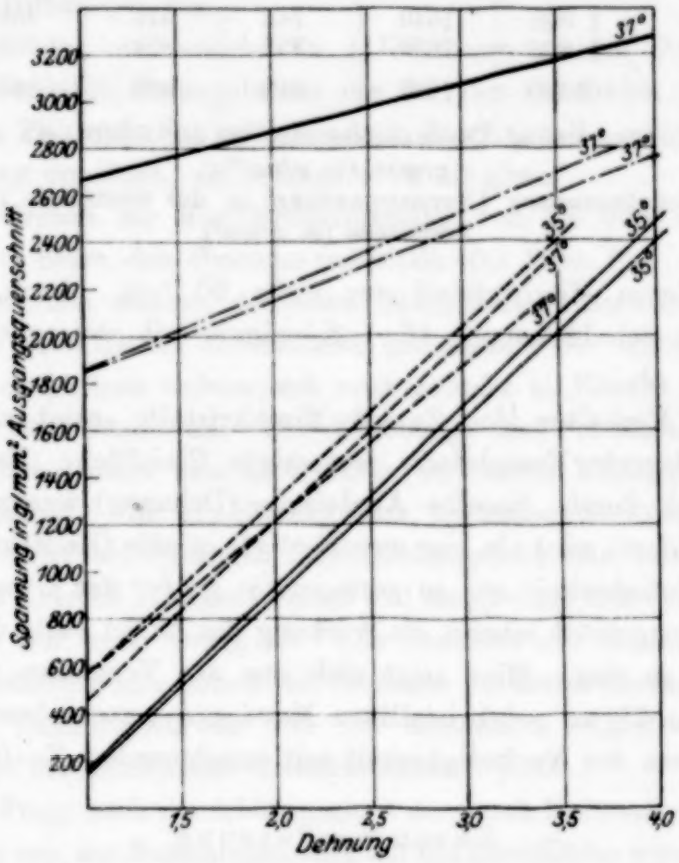



Fig. 19. Schematische Darstellung der Dehnungskurven von Zn-Cd-Mischkristallen verschiedenen Cd-Gehalts.

——— 0,03 Proz. Cd, (Zn-„Kahlbaum"); —·—·— 0,53 Proz. Cd;
– – – – 0,13 Proz. Cd; ——— 1,03 Proz. Cd.

Der Ausgangsstellungswinkel der Gleitfläche ist bei den einzelnen Kurven angeschrieben. Aus der Änderung der Neigung derselben geht die Abnahme der Verfestigbarkeit mit zunehmendem Cd-Gehalt hervor.

Während beim Zn-(„Kahlbaum")-Kristall eine Dehnung auf das 4fache eine 20-fache Erhöhung der Schubspannung zur Folge hat, sinkt diese Erhöhung bei 0,53 Proz. Cd-Gehalt auf knapp das Doppelte und beträgt

Tabelle 12.

**Verfestigbarkeit von Zn-Cd-Mischkristallen durch Kaltreckung in Abhängigkeit vom Cd-Gehalt.**

| Cd-Gehalt des Einkristalls | $S_0$ | $S_1$ | $S_1 - S_0$ | $N_0$ | $N_1$ | Dehnung |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,03 Proz. | 74 | 1420 | 1346 | 53 | 205 | 4,2 |
| Zn-„K ahlbaum“) | 70 | 1400 | 1330 | 50 | 205 | 4,2 |
| 0,13 Proz. | 276 | 1330 | 1054 | 207 | 238 | 3,4 |
| | 216 | 1260 | 1044 | 162 | 226 | 3,4 |
| | 268 | 1440 | 1172 | 188 | 245 | 3,6 |
| 0,53 Proz. | 895 | 1640 | 745 | 674 | 258 | 3,8 |
| | 895 | 1650 | 755 | 674 | 253 | 4,0 |
| 1,03 Proz. | 1300 | 1920 | 620 | 966 | 294 | 4,0 |

$S_0$, ($N_0$) = Schubspannung (Normalspannung) in der Gleitfläche an der Streckgrenze (in g/mm²);

$S_1$, ($N_1$) = Schubspannung (Normalspannung) in der Gleitfläche im Moment des Zerreißens (in g/mm²).

beim gesättigten Mischkristall nur mehr 50 Proz. Auch die absolute Zunahme der Schubspannung ($S_1 - S_0$) nimmt mit steigendem Cd-Gehalt systematisch ab.

Dieses Verhalten des Zn-Cd-Mischkristalls zeigt also, daß die durch eingelagerte Fremdatome verfestigte Gleitfläche (Basisfläche des Zn-Kristalls) durch dieselbe Abgleitung (Dehnung) weniger stark verfestigt (blockiert) wird als eine unverfestigte, glatte Gleitfläche, und zwar ist die Verfestigbarkeit um so geringer, je größer der Gehalt an Cd ist.

Entgegengesetzt scheint die Wirkung des Zn im Falle der Legierung mit Kupfer zu sein. Hier zeigt sich aus den Versuchen von Körber und Rohland[1]) an polykristallinen Messingen verschiedenen Zn-Gehalts ein Anwachsen der Verfestigbarkeit mit zunehmendem Zn-Gehalt.

## Zusammenfassung.

1. Das Einsetzen plastischer Deformation ist bei Metallkristallen an die Erreichung einer bestimmten kritischen Schubspannung in den Gleitflächen gebunden, welche unabhängig von der wirkenden Normalspannung ist. Die Streckgrenze verliert dort ihre Bedeutung als Materialkonstante. Sie ist durch die Lage der Gleitelemente im Kristall bedingt.

2. Für den Zn-(„Kahlbaum“)-Kristall beträgt die auf die Hauptgleitfläche (Basisfläche) bezogene, kritische Schubspannung in der Gleit-

[1]) F. Körber und W. Rohland, Mitt. des Kaiser Wilhelm-Instituts f. Eisenf. 5, 55, 1924.

richtung (digonale Achse I. Art) an der Streckgrenze bei gewöhnlicher Temperatur 94 g/mm² (± 3).

3. Die Grenze der Mischkristallbildung von Zn und Cd liegt auf der Zn-reichen Seite des Systems zwischen 0,53 und 1,03 Proz. Cd. Mischeinkristalle zeigen eine außerordentlich erhöhte Formfestigkeit. Die kritische Schubspannung (an der Streckgrenze) beträgt bei 0,53 Proz. Cd-Gehalt das 9-fache, bei 1,03 Proz. Cd-Gehalt das 12,2-fache des für den Zn-(„Kahlbaum")-Kristall gültigen Wertes. Die Bestimmung dieser kritischen Schubspannung stellt somit ein außerordentlich empfindliches analytisches Hilfsmittel dar.

Da auch das verwendete Zn („Kahlbaum") noch 0,03 Proz. Cd enthält, wurde durch Extrapolation die für den Cd-freien (jedoch noch Spuren von Pb und Fe enthaltenden) Zn-Kristall gültige kritische Schubspannung ermittelt; sie beträgt etwa 40 g/mm².

4. Die Grenze der Mischkristallbildung von Zn und Sn liegt auf der Zn-reichen Seite des Systems unterhalb 0,1 Proz. Sn. Bis 2 Proz. Sn-Gehalt wurden weiche, dehnbare Einkristalle erhalten, welche das Sn in Form eutektischer Einschlüsse enthalten. Die stäbchenförmigen Eutektikumseinschlüsse ordnen sich vorzugsweise in Ebenen parallel der hexagonalen Basisfläche an. Die Erhöhung der Formfestigkeit durch diese Einschlüsse bleibt erheblich hinter der durch Mischkristallbildung bewirkten zurück. Die die Streckgrenze bestimmende kritische Schubspannung erreicht bei 0,5 Proz. Eutektikumsgehalt das 3-fache des für den Sn-freien Kristall gültigen Wertes und steigt dann mit Vermehrung des Eutektikums nur mehr wenig an. Die Derbheit der Gleitlinien in (gedehnten) Kristallbändern nimmt mit Zunahme des Eutektikums deutlich zu.

5. Die Dehnungskurven von Zn-Kristallen zeigen eine für die Ausgangslage der Gleitfläche charakteristische Form.

6. Die Frage nach der Abhängigkeit der durch Kaltreckung bewirkten Verfestigung von der Normalspannung auf die Gleitfläche wird untersucht.

7. Die Verfestigbarkeit durch Kaltreckung von Zn-Cd-Mischeinkristallen nimmt mit steigendem Cd-Gehalt ab.

Frl. W. Schulz, welche uns bei der Ausführung der Versuche auf das trefflichste unterstützt hat, sagen wir auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank. Dem Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für die Bewilligung der Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet.

Kaiser Wilhelm-Inst. f. Faserstoffchemie. Physikalische Abteilung.

# Zur Kinetik photochemischer Prozesse in Farbstoffen.

Von **A. Predwoditeleff** und **N. Netschajewa** in Moskau.

(Mit sieben Abbildungen. Eingegangen am 4. März 1925.)

**1. Es wurde die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens von Cyanin- und Pinacyanolkollodiumschichten in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes untersucht. 2. Die Kurven der Anfangsgeschwindigkeiten des Ausbleichens zeigen einen periodischen Charakter, welcher von der Konzentration abhängig ist. 3. Es wurde der Einfluß der Konzentration des Kollodiums in der Schicht auf den Gang des Ausbleichens untersucht.**

§ 1. Die Frage nach dem Parallelismus zwischen den photochemischen und photoelektrischen Prozessen ist in der Literatur schon lange berührt worden und es sei hier auf die ausführlichen Arbeiten von Scholl, Rudert, Weigert, Byk und Borck, Goldmann, Szèdro[1]), welche sich damit befaßten, verwiesen.

Auf Grund dieser Arbeiten kann man mit gewissem Rechte annehmen, daß in den meisten Fällen neben dem photochemischen Prozeß ein photoelektrischer Prozeß zu beobachten ist.

Ohne die Frage nach der Aufeinanderfolge dieser Prozesse, da, wo sie beide einander begleiten, vorweg zu entscheiden, weist das ganze experimentelle Material, welches wie die photoelektrischen, so die photochemischen Prozesse umfaßt, darauf hin, daß beide Erscheinungen einer und derselben Art sind.

In den Gesetzen, welche die Kinetik des einen und des anderen Prozesses beherrschen, ist es leicht, eine fast volle Identität zu übersehen.

Die minimale Energiemenge, welche notwendig ist, um ein Elektron von gegebener Geschwindigkeit von dem Atom abzuspalten, ist gleich $h\nu$.

Diese Regel auf die photochemischen Prozesse angewendet, gibt das bekannte Einsteinsche Gesetz, welches besagt, daß jede photochemische Umsetzung, welche ein Molekül erleidet, nach der Absorption eines Quants ($h\nu$) geschieht.

Des weiteren hat die zuerst von P. Lasarew[2]) experimentell nachgewiesene Regel von van't Hoff, daß die Geschwindigkeit der photo-

---

[1]) H. Scholl, Photoelektrische Erscheinungen am feuchten Jodsilber. Habilitationsschrift. Leipzig 1904. G. Rudert, Ann. d. Phys. **31**, 559, 1910; F. Weigert, Ebenda **24**, 243, 1907; A. Byk und H. Borck, Ver. d. D. Phys. Gesellschaft **12**, 621, 1910; N. Szèdro, Ber. d. Moskauer Wissenschaftl. Instituts, Bd. 1, Lieferung 2. (Russisch.)

[2]) P. Lasarew, Das Ausbleichen von Farbstoffen und Pigmenten im sichtbaren Spektrum. (Russische Dissertation 1910.)

chemischen Reaktion proportional der absorbierten Energie ist, ein Analogon in dem photoelektrischen Effekt.

Wenn $C$ die Konzentration des photoaktiven Stoffes bedeutet, $J_0$ die Helligkeit des einfallenden Lichtes, so kann man das Gesetz von van't Hoff schreiben

$$-\frac{dC}{dt} = \alpha J_0(1 - e^{-kC}) \qquad (1)$$

Die Größe $J_0(1 - e^{-kC})$ in dieser Gleichung gibt die absorbierte Energie.

Wenn man annimmt, daß die Zahl der Elektronen, welche in der Zeiteinheit aus dem photoaktiven Stoffe herausgeschleudert werden, proportional der Zahl der Atome ist, die durch das Licht in der Zeiteinheit angeregt werden, so kann man dieses Gesetz, wie das Partzsch und Hallwachs[1]) gezeigt haben, benutzen, um den Photostrom in dünnen Schichten zu berechnen.

Jedoch lassen die vor kurzem gemachten Experimente an der Richtigkeit der Formel von Partzsch und Hallwachs zweifeln. Robinson, Compton, Ross und Stuhlmann[2]) haben in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß für Metalle Abweichungen von der Regel von Partzsch und Hallwachs zu beobachten sind, welche größer als die Beobachtungsfehler ausfallen. Im Falle der photoelektrisch aktiven Farbstoffe werden, wie wir in unserer Arbeit „Über die Wirkung der Schichtdicke auf den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen[3])" gezeigt haben, auch bedeutende Abweichungen von der Partzsch-Hallwachsschen Regel beobachtet, die einen ausgesprochenen periodischen Charakter zeigen.

Ohne die Frage nach dem Grunde der genannten Abweichungen zu berühren, kann man, sich auf die volle Analogie zwischen den photoelektrischen und photochemischen Prozessen stützend, Abweichungen vom van't Hoffschen Gesetz auch für photochemische Prozesse in dünnen Schichten erwarten.

Die vorliegende Arbeit soll diese Abweichungen auffinden.

§ 2. Bei der Untersuchung dieser Frage richteten wir unser Augenmerk auf das Ausbleichen von Kollodiumschichten des Cyanins und Pinacyanols. Die Schichten wurden folgendermaßen zubereitet. Auf einer Nernstschen Mikrowage mit der Empfindlichkeit $29 \cdot 10^{-6}$ g für einen

---

[1]) Ann. d. Phys. **41**, 247, 1913.

[2]) K. Compton und Ross, Phys. Rev. **13**, 374, 1919; Stuhlmann, Ebenda **20**, 65, 1922.

[3]) ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.

Skalenteil wurde eine kleine Menge des Farbstoffes abgewogen, welche in 0,368 cm³ sorgfältig gereinigtem Alkohol gelöst wurde. (Der Alkohol wurde einer zweimaligen Destillation mit metallischem Ca unterworfen.) Dann wurde der alkoholischen Lösung des Farbstoffes 2 . 0,368 cm³ Kollodium von genau bekannter Konzentration beigemengt. 0,315 cm³ einer so vorbereiteten Farbstofflösung wurden auf eine Glasscheibe von 2 cm Durchmesser aufgetragen. Die Operation wurde in einem Thermostaten bei 30° C vorgenommen. Solche Versuchsbedingungen erlaubten die Experimente ohne Schwierigkeiten mit einer Genauigkeit von nicht weniger als 4 Proz. beliebig oft zu wiederholen.

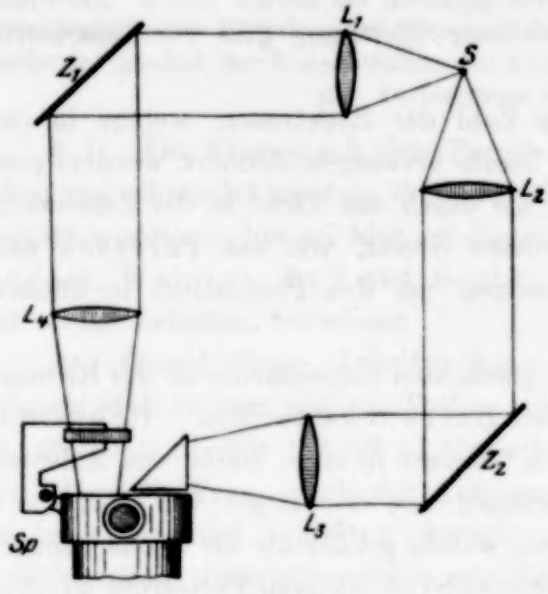


Fig. 1.

§ 3. Die Geschwindigkeit des Ausbleichens wurde optisch mit Hilfe eines Spektrophotometers von König-Martens gemessen. Die Anordnung der Apparatur ist schematisch in Fig. 1 angegeben. Als Lichtquelle diente eine Halbwattlampe von 100 Kerzen. Die Schicht konnte mittels einer passenden Anordnung in der Nähe eines Spaltes des Spektrophotometers befestigt werden.

Die Rechnung wurde nach der Formel ausgeführt:

$$\Delta C = \frac{2(\lg \operatorname{tg} \alpha_2 - \lg \operatorname{tg} \alpha_1)}{K \lg e} \qquad (2)$$

Hier bedeutet $\Delta C$ die Änderung der Konzentration, welche einem bestimmten Zeitintervall $t_2 - t_1$ entspricht, $\alpha_1$ die Winkelstellung des Nicols des Spektrophotometers im Moment $t_1$; $\alpha_2$ im Moment $t_2$; $K$ den Absorptionskoeffizienten des Farbstoffes. Wenn man die beiden Seiten der Gleichung (2) durch $t_2 - t_1$ dividiert und zur Grenze übergeht, so bekommt man rechts die Geschwindigkeit der Reaktion für einen bestimmten Augenblick $t$ und links d[ie] Tangens des Neigungswinkels der Tangente im Punkte $t$ der Kurve [wel]che den Gang $\frac{\lg \operatorname{tg} \alpha}{K \lg e}$ in Abhängigkeit von der Zeit angibt.

Diese Eigenschaft der Formel (2) haben wir benutzt, um graphisch die Anfangsgeschwindigkeit der photochemischen Reaktion zu berechnen.

§ 4. Schon die Vorversuche mit Pinacyanol und Cyanin haben die Richtigkeit der Betrachtungen, die in § 1 dargelegt sind, bestätigt. In der unteren Kurve der Fig. 2, welche dem Pinacyanol entspricht, und in den Kurven der Fig. 3, die dem Cyanin entsprechen, tritt der periodische

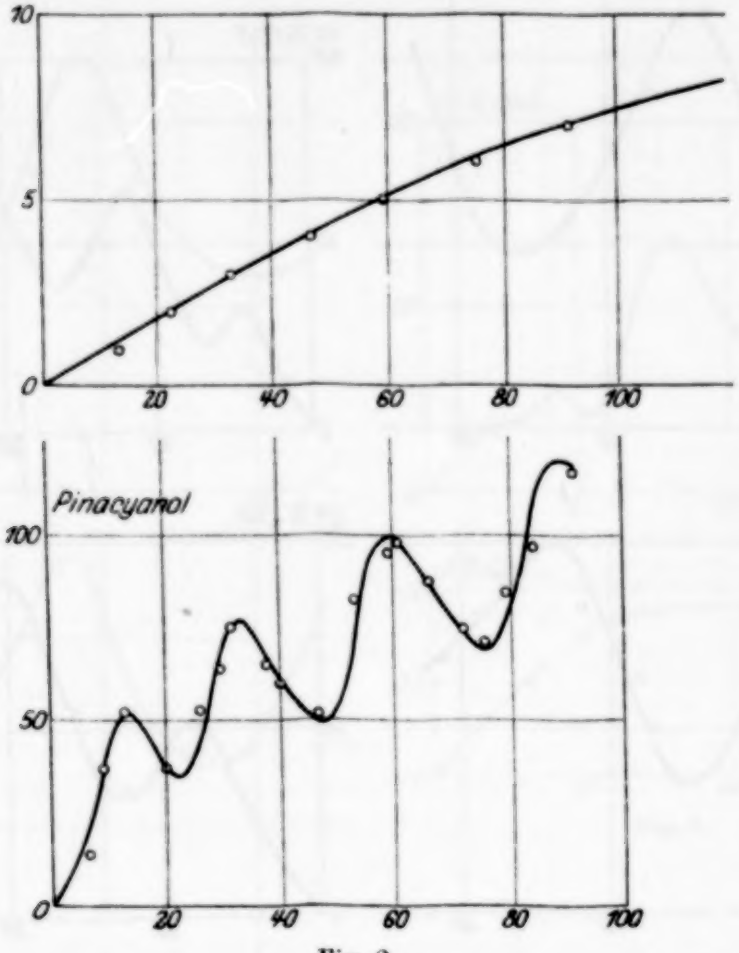



Fig. 2.

Charakter im Gange der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion in Abhängigkeit von der Konzentration des Farbstoffes deutlich hervor. Auch das Gesetz der Maximal- und Minimalverteilung scheint dasselbe zu sein, wie wir es in unserer oben zitierten Arbeit über den photoelektrischen Effekt in Farbstoffen gefunden hatten. Wenn man nämlich auf der Abszissenachse die Extremwerte der Konzentrationen und auf der Ordinatenachse die ganzen Zahlen von Eins anfangend aufträgt, so liegen die experimentell gefundenen Werte so, wie es die kleinen Kreise auf der

oberen Zeichnung der Fig. 2 angeben. Die ausgezogene Kurve ist nach der Formel

$$m = N \operatorname{tgh} . kC \qquad (3)$$

gezeichnet. Hier bedeutet $n$ ganze Zahlen (1, 2, 3 usw.), $N$ die Grenzzahl, welche $C = \infty$ entspricht; $K$ eine Konstante und $C$ die Konzentration. Die Beobachtungsresultate in Zahlen, welche der unteren

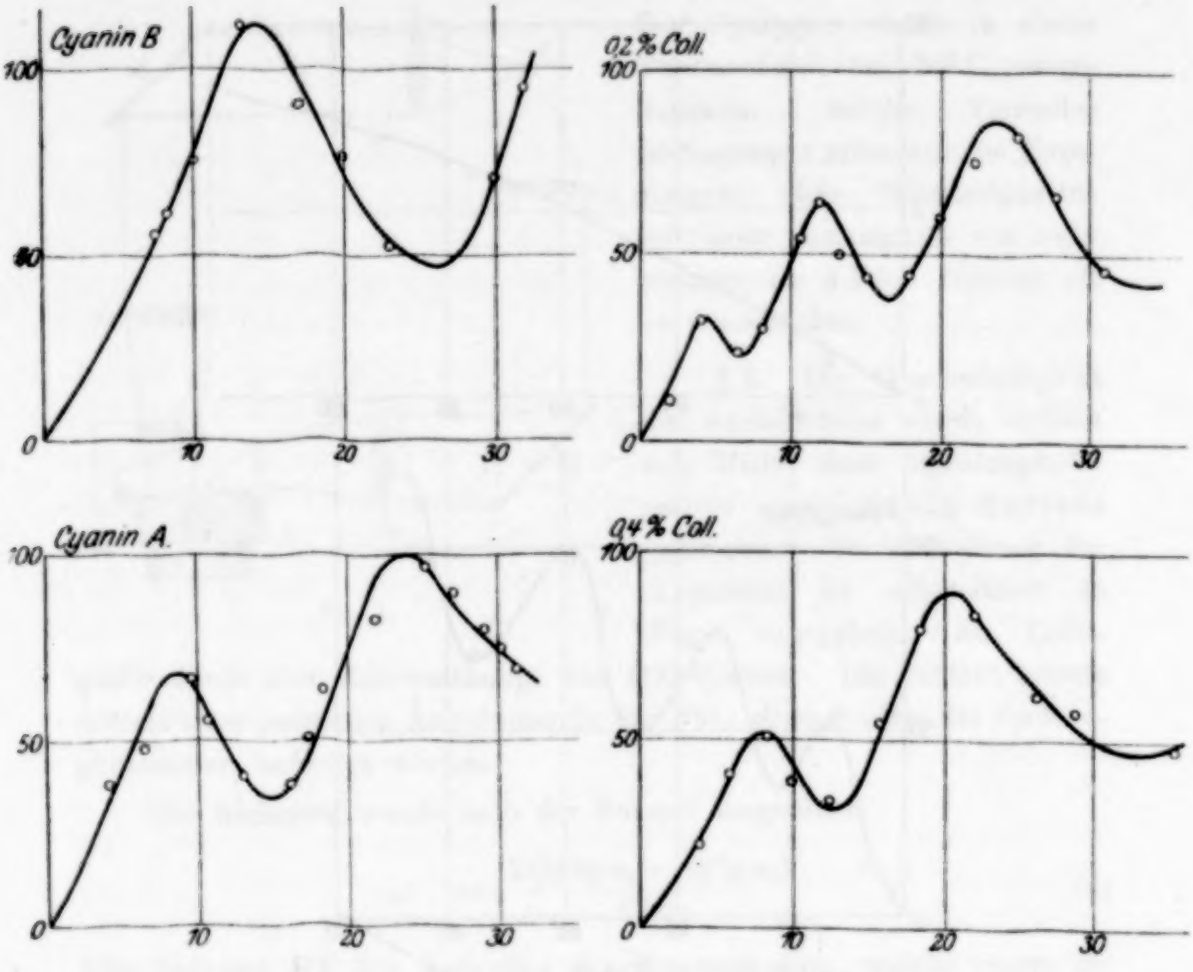



Fig. 3. Fig. 4.

Kurve der Fig. 2 und den Kurven der Fig. 3 entsprechen, sind in der Tabelle 1 zusammengestellt.

In der 1., 3. und 5. Kolumne dieser Tabelle ist die Konzentration des Farbstoffes, von welchem zum Zubereiten der Schicht immer dasselbe Volumen (0,315 cm³) genommen wurde, angegeben, und in den Kolumnen 2, 4 und 6 die der Anfangsgeschwindigkeit proportionalen Größen. Die obere und die untere Kurve der Fig. 3 wurden bei verschiedenem Gehalt des Kollodiums gefunden, und deswegen sehen sie etwas verschieden aus.

Sie gaben Veranlassung zu einer ausführlicheren Untersuchung des Einflusses des Kollodiums auf den Gang des Ausbleichens.

§ 5. Der Einfluß des Kollodiums erwies sich als sehr scharf. Es wurden von uns die Anfangsgeschwindigkeiten des Ausbleichens des Cyanins bei folgenden Konzentrationen des Kollodiums gemessen: 0,2, 0,4, 0,8, 1,3, 3,4 und 6 Proz. Die erhaltenen Resultate sind in den Fig. 4, 5 und 6 und in der Tabelle 2 zusammengestellt.

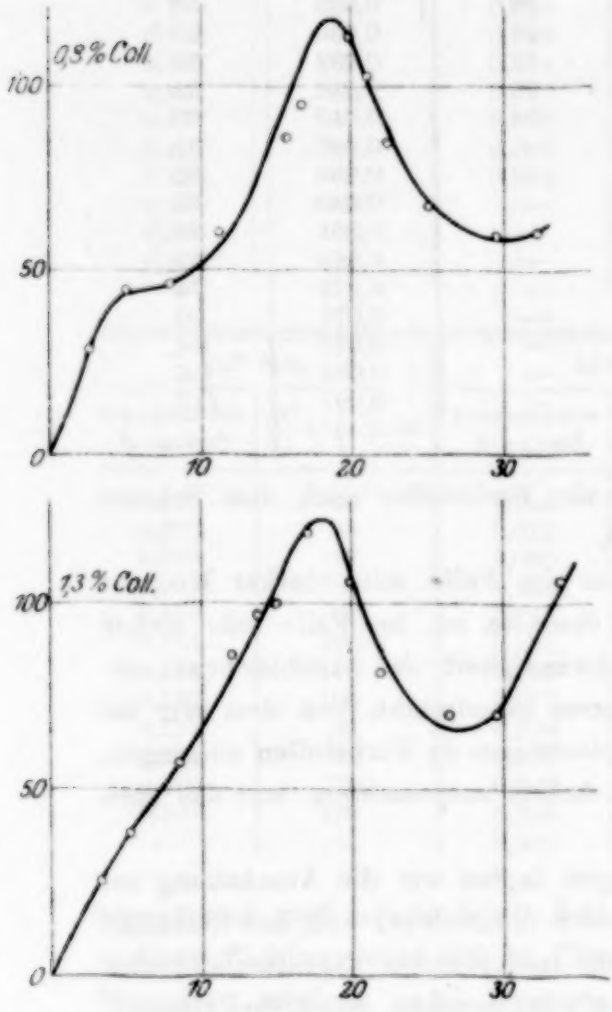



Fig. 5.

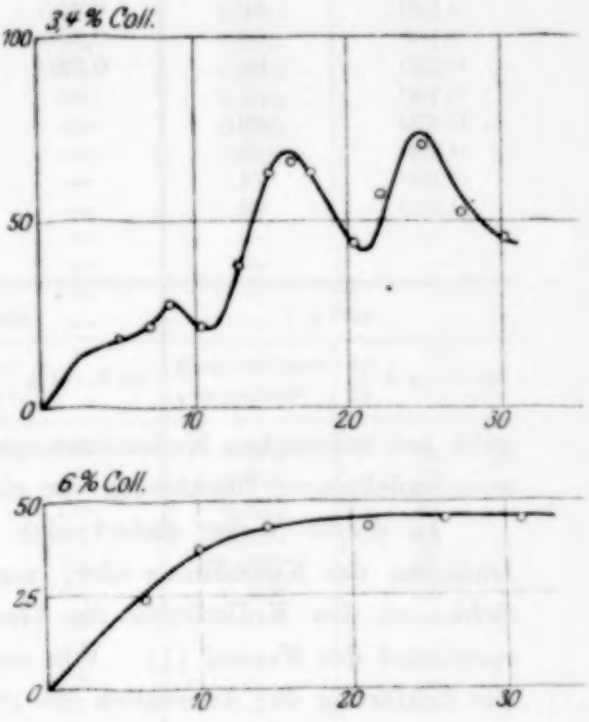



Fig. 6.

Diese Resultate zeigen, daß das Kollodium eine verwaschende Wirkung auf die Maxima und Minima ausübt. In dieser Hinsicht ist besonders auffallend die untere Kurve der Fig. 6, welche mit den Resultaten, die P. Lasarew im Jahre 1911 erhalten hat, übereinstimmt. Diese Kurve entspricht völlig dem van't Hoffschen Gesetz und das Ausbleichen

Tabelle 1.

| Cyanin A | | Cyanin B | | Pinacyanol | |
|---|---|---|---|---|---|
| Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e.3.10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e.3.10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e.3.10^4$ |
| 0,039 | 38 | 0,075 | 55 | 0,007 | 14 |
| 0,066 | 49 | 0,084 | 61 | 0,009 | 37 |
| 0,093 | 66 | 0,100 | 75 | 0,013 | 52 |
| 0,105 | 50 | 0,130 | 112 | 0,020 | 37 |
| 0,130 | 40 | 0,170 | 90 | 0,026 | 52 |
| 0,160 | 38 | 0,200 | 76 | 0,030 | 63,5 |
| 0,170 | 50 | 0,230 | 52 | 0,032 | 75 |
| 0,180 | 63 | 0,300 | 70 | 0,038 | 65 |
| 0,220 | 82 | 0,320 | 94 | 0,040 | 60 |
| 0,250 | 96 | — | — | 0,046 | 51 |
| 0,270 | 89 | — | — | 0,053 | 82 |
| 0,290 | 79 | — | — | 0,059 | 95 |
| 0,300 | 74 | — | — | 0,061 | 98 |
| 0,310 | 68 | — | — | 0,066 | 87 |
| — | — | — | — | 0,072 | 74 |
| — | — | — | — | 0,076 | 70 |
| — | — | — | — | 0,079 | 84 |
| — | — | — | — | 0,084 | 96 |
| — | — | — | — | 0,091 | 117 |

geht bei schwachen Konzentrationen des Farbstoffes nach dem Schema monomolekularer Reaktionen vor sich.

In dieser Weise ändert sich nur im Falle sehr starker Konzentrationen des Kollodiums oder, was dasselbe ist, im Falle sehr dicker Schichten des Kollodiums die Geschwindigkeit des Ausbleichens entsprechend der Formel (1). Von unserem Standpunkt, von dem wir bei der Erklärung der Anomalien des Photostromes in Farbstoffen ausgingen, und welche wir in der oben zitierten Arbeit untersuchten, war das auch zu erwarten.

In der Tat, unseren Betrachtungen legten wir die Anschauung zugrunde, daß die Struktur des Atoms oder der Molekel und ihre Stabilität im beträchtlichen Maße nicht durch die individuellen Eigentümlichkeiten des Atoms oder der Molekel bestimmt wird, sondern durch ihre Gesamtheit oder, richtiger, durch das elektromagnetische Feld, welches sie durch ihre gemeinschaftliche Existenz schaffen.

In einer unbegrenzten Mitte hat die Änderung der Zahl der Molekeln keinen Einfluß auf die Dichtigkeit ihrer Verteilung und deshalb hat sie keinen Einfluß auf den Charakter des Feldes, in welchem sie schwimmen. Anders wird es, wenn wir zu genügend dünnen Schichten übergehen. In diesem Falle wird die Dichtigkeit der Molekeln in der einen Abmessung

Tabelle 2.

| 0,2 Proz. | | 0,4 Proz. | | 0,8 Proz. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ |
| 0,02 | 11 | 0,039 | 22 | 0,026 | 26 |
| 0,039 | 32 | 0,059 | 41 | 0,051 | 44 |
| 0,065 | 24 | 0,085 | 51 | 0,079 | 46 |
| 0,078 | 30 | 0,098 | 39 | 0,112 | 59 |
| 0,105 | 54 | 0,125 | 34 | 0,157 | 85 |
| 0,118 | 64 | 0,158 | 55 | 0,168 | 94 |
| 0,131 | 50 | 0,184 | 80 | 0,197 | 112 |
| 0,151 | 44 | 0,293 | 84 | 0,210 | 102 |
| 0,177 | 45 | 0,262 | 62 | 0,223 | 84 |
| 0,197 | 60 | 0,289 | 58 | 0,249 | 67 |
| 0,223 | 75 | 0,354 | 48 | 0,295 | 59 |
| 0,250 | 82 | — | — | 0,322 | 60 |
| 0,276 | 66 | — | — | — | — |
| 0,308 | 46 | — | — | — | — |

| 1,33 Proz. | | 3,4 Proz. | | 6 Proz. | |
|---|---|---|---|---|---|
| Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ | Konzentration in mg/cm³ | $\frac{dC}{dt} K \lg e . 3 . 10^4$ |
| 0,033 | 25 | 0,052 | 19 | 0,065 | 24 |
| 0,052 | 38 | 0,072 | 22 | 0,098 | 37 |
| 0,085 | 57 | 0,085 | 28 | 0,144 | 43 |
| 0,118 | 86 | 0,105 | 22 | 0,210 | 43 |
| 0,138 | 97 | 0,131 | 38 | 0,262 | 45 |
| 0,151 | 100 | 0,151 | 63 | 0,308 | 45 |
| 0,171 | 119 | 0,165 | 66 | — | — |
| 0,197 | 106 | 0,177 | 63 | — | — |
| 0,217 | 81 | 0,204 | 44 | — | — |
| 0,262 | 70 | 0,223 | 57 | — | — |
| 0,296 | 70 | 0,249 | 70 | — | — |
| 0,335 | 106 | 0,276 | 52 | — | — |
| — | — | 0,302 | 45 | — | — |

ungenügend groß sein und jede Änderung in der Dichtigkeit der Molekeln in dieser Richtuug wird sich im Charakter des elektromagnetischen Feldes bemerkbar machen, welch letzteres seinerseits die Struktur des Atoms wird beeinflussen können.

Die mathematische Analyse zeigt, daß das Anpassen des Atoms oder der Molekel an das Feld, in welchem es schwimmt, einen unstetigen Charakter hat. Deswegen wird sich die Festigkeit der Schicht beim Übergang von Schichten mit schwacher Oberflächenkonzentration zu Schichten mit starker Oberflächenkonzentration sprunghaft ändern, bis die Grenze erreicht ist, wo die Schicht als unbegrenzte Mitte betrachtet

werden kann. Jeder Sprung ist durch eine ganze Zahl charakterisiert, die von $n$ anfängt und bei $n + m$ endigt; $m$ hat die Werte 1, 2, 3 usw. Die Zahl $n + m = N$ ist die Grenzzahl, welche der Konzentration $C = \infty$ entspricht; $n$ bedeutet eine gewisse Anfangszahl, welche im Spezialfall den Wert Null haben kann.

In unserem Falle befinden sich die Molekel des Farbstoffes zwischen den Molekeln des Kollodiums und die Wirkung dieser Molekeln muß denselben Einfluß haben, wie die Wirkung der Molekel des Farbstoffes selbst. Wir haben vor uns eine feste Lösung des Farbstoffes und des Kollodiums, und im Falle einer sehr großen Anzahl von Molekeln des Lösungsmittels (Kollodium) kann die Änderung der Konzentration des Farbstoffes möglicherweise einen Einfluß auf die Festigkeit der Schicht nicht ausüben. In der Fig. 7 ist ein Versuch gemacht worden, die Formel (3) anzuwenden, um die experimentell erhaltenen Resultate zu deuten.

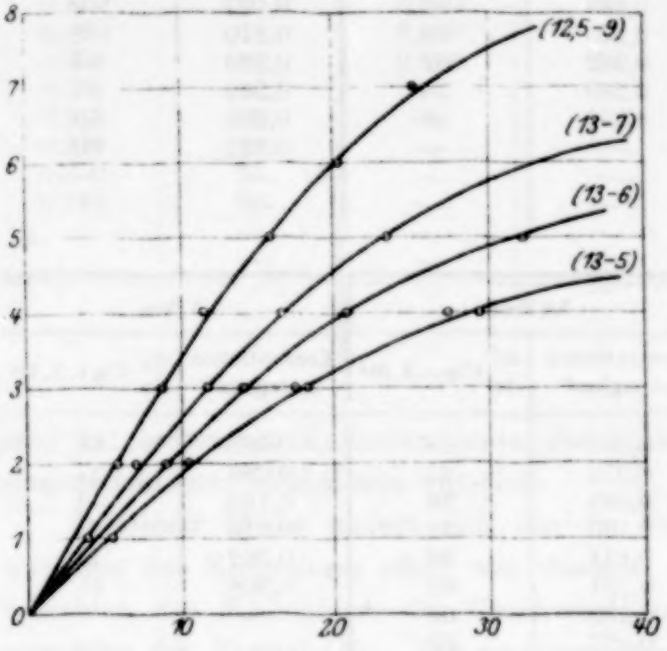



Fig. 7.

Die ausgezogenen Kurven zeigen, wie gut die Extremwerte der empirischen Kurven dem Gesetz, das durch die Formel (3) ausgedrückt ist, folgen. Interessant ist ein Umstand, welcher bei der Bearbeitung der Resultate vom erwähnten Standpunkt aus sich herausstellte. Die Formel (3) enthält zwei Konstanten: $N$ die Grenzzahl der Stabilität und $K$ einen konstanten Faktor im Argument des Tangens hyperbolicus. Diese letzte Konstante scheint von der Konzentration des Kollodiums unabhängig zu sein. Abgesehen davon, daß der Gehalt an Kollodium bis zum 30fachen variiert wurde, schwankte die Größe dieses Faktors zwischen 12,5 und 13, was in den Grenzen der Beobachtungsfehler liegt.

Trotz einem gewissen Erfolg in der Deutung der Versuchsergebnisse vom Standpunkt der Einwirkung der Atome oder der Molekeln aufeinander, kann man immerhin auch andere Erklärungsmöglichkeiten auf-

suchen. Die Frage nach den stehenden Wellen, auf welche in unserer ersten Arbeit hingewiesen wurde, lösen unsere jetzigen Versuchsergebnisse jedoch im negativen Sinne.

Weitere experimentelle Wege zur Aufklärung dieser Frage können sowohl vom Standpunkt der Gesetze der optischen Absorption in dünnen Schichten, wie auch vom Standpunkt der festen Lösungen betreten werden. Die Untersuchungen sind im Gange.

## Zusammenfassung.

1. Bei genügend dünnen Kollodiumschichten von photochemisch aktiven (ausbleichenden) Farbstoffen sind Abweichungen vom van't Hoff-Lasarewschen Gesetz zu beobachten. Bei der Vergrößerung der Konzentration des Farbstoffes in der Kollodiumschicht erreicht die Anfangsgeschwindigkeit periodisch Maximal- und Minimalwerte.

2. Bei sehr großem Gehalt an Kollodium in der Schicht verschwinden die oben genannten Abweichungen. Das Ausbleichen geht nach dem Schema des van't Hoff-Lasarewschen Gesetzes vor sich.

3. Die relative Lage der Maxima und Minima genügt unserer Regel, welche wir bei der Untersuchung der photoelektrischen Eigenschaften von Farbstoffschichten beobachtet hatten, nämlich: jedem Maximum und Minimum als Funktion der Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion von der Konzentration des Farbstoffes entspricht eine gewisse ganze Zahl, welche der Zahlenfunktion $m = N \operatorname{tg} hk$ genügt.

Diese Arbeit ist in der ersten Moskauer Universität ausgeführt. Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. J. A. Kablukow für seine liebenswürdige Bereitstellung des König-Martensschen Spektrophotometers und Herrn Prof. K. P. Jakowlew und W. J. Romanow für die Bereitstellung der nötigen Mittel unseren Dank auszusprechen.

# Bemerkungen zur Arbeit von S. Valentiner und M. Rössiger: „Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung".

Von **S. J. Wawilow** in Moskau.

(Eingegangen am 6. März 1925.)

**Berichtigungen zu einigen Schlüssen der obengenannten Arbeit.**

In einer vor kurzem erschienenen Abhandlung [1]) beschreiben S. Valentiner und M. Rössiger ihre Versuche über die Abhängigkeit des Fluoreszenzvermögens (Ökonomie) von Fluorescein-Wasserlösungen von der erregenden Wellenlänge. Es wurde dabei die von mir angewandte Methode gebraucht [2]) mit dem Unterschiede, daß die Intensität der Fluoreszenz anstatt mit dem Spektralphotometer mit Kalium-Argon-Photozelle mit Verstärker gemessen wurde. Durch diese Versuche glauben die Verfasser einige Resultate von E. Nichols und E. Merritt [3]) und von mir [4]) in Zweifel stellen zu sollen. Es sei hierzu erstens bemerkt, daß Nichols und Merritt ihre Messungen nur mit Eosin und Resorufin (in Alkohol) ausgeführt hatten und nicht mit Fluorescein in Wasser, so daß ihre Resultate in keinem Widerspruch mit denen von Valentiner und Rössiger stehen können. Was mich betrifft, so wurde von mir innerhalb der Versuchsfehlergrenzen ($< 10$ Proz.) die Unabhängigkeit des Fluoreszenzvermögens $k$ von der erregenden Wellenlänge für Fluorescein, Eosin und Rhodamin in Wasser nachgewiesen. Ich hatte das ganze mir zugängliche Intervall, im Falle von Fluorescein von nahe 446 bis 519 $m\mu$ untersucht (die Grenzen sind reichlich unbestimmt). Die oben genannten Forscher bestätigen mein Resultat, indem sie z. B. im Falle der Konzentration $10^{-5}$ g/cm$^3$ finden, daß bei Erregung mit Licht von nahe 438 bzw. 514 $m\mu$ $k$ mit Genauigkeit von einigen Prozenten dasselbe ist. Die Absorptionskurve von Fluorescein (die man in meiner Abhandlung sowie in der von Valentiner und Rössiger finden kann) zeigt ganz klar, daß das Intervall 438 bis 514 $m\mu$ praktisch das ganze wirksame Absorptionsgebiet umfaßt. Von der langwelligen Seite an erstreckt sich

---

[1]) S. Valentiner und M. Rössiger, Sitzungsber. d. Berl. Akad., Math.-phys. Kl., 1924, S. 210.

[2]) S. J. Vavilov (Wawilow), Phil. Mag. **43**, 307, 1922.

[3]) E. L. Nichols and E. Merritt, Studies in luminescence, S. 187, Washington 1912.

[4]) l. c.

weiter der der Messung kaum zugängliche Teil der Kurve mit außerordentlich kleiner Absorption. Mit ihren empfindlichen photoelektrischen Anordnung konnten Valentiner und Rössiger auch bei Erregung mit Licht von nahe 530 $m\mu$ die sekundäre Strahlung messen, indem die Fluoreszenz durch Lichtfilter mit einer Durchlässigkeit von 515 bis 558 $m\mu$ (Maximum 531 $m\mu$) erregt wurde. So fanden sie, daß $k$ etwa zweimal kleiner war als im übrigen großen Wellenintervall 438 bis 514 $m\mu$, wo $k$ praktisch konstant ist. Dieser sprunghafte Abfall, gleichgültig, ob er reell oder durch irgendwelche unberücksichtigte Umstände vorgetäuscht ist, widerspricht natürlich meinen experimentellen Ergebnissen nicht, da er außerhalb des von mir untersuchten Spektralgebiets stattfindet. Mit meinem genügend lichtschwachen Spektralphotometer konnte ich weder Fluoreszenzmessungen bei solcher Erregung ausführen, noch den Absorptionsmessungen in diesem Teile der verschwindenden Absorption eine große Genauigkeit zutrauen, wo mit jedem $m\mu$ die Unsicherheit der Messung stark anwächst. Manchmal kann man in Farbstoff-Wasserlösungen außer der selektiven Absorption noch einen sehr schwachen kontinuierlichen Hintergrund beobachten, der sich dem Absorptionsband überlagert. Der Ursprung dieses Hintergrundes ist nicht immer klar, in einigen Fällen ist er wahrscheinlich durch die Extinktion des Lichtes durch zerstreuende kolloidale Teilchen des Farbstoffs oder selbst große Molekeln desselben hervorgerufen. Auch verschiedene kleine Verunreinigungen des Farbstoffs können natürlich zur Überlagerung eines solchen fremden Absorptionsspektrums führen. Dieser Hintergrund wird die Absorptionskonstanten am langwelligen Ende des selektiven Bandes anscheinend vergrößern, und demgemäß kann $k$ viel kleiner ausfallen als es in Wirklichkeit ist. Leider kann man aus der Abhandlung der Verfasser nicht erkennen, ob alle nötigen Korrektionen an den Absorptionsmessungen im langwelligen Ende des Absorptionsbandes angebracht wurden; soweit man erkennen kann, wurden diese Messungen auf reines Wasser bezogen, was die Möglichkeit des genannten schädlichen Einflusses nicht ausschließt.

Im Zusammenhang mit den erwähnten Ergebnissen von Valentiner und Rössiger scheint mir ihre Bemerkung wenig begreiflich, daß wegen der von ihnen gemessenen sprunghaften Änderung von $k$ am Ende der Absorptionskurve meine Zahlen der absoluten Fluoreszenzausbeute[1]) nur als „rohe Mittelwerte“ betrachtet werden müssen. Meine Versuche so-

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 226, 1924.

wie auch ihre Wiederholung von den Verfassern zeigen übereinstimmend, daß $k$ im ganzen Gebiete, das bei Erregung mit weißem Licht für Fluoreszenz von Belang ist, konstant bleibt. Dementsprechend verdienen in dieser Beziehung wenigstens meine Zahlen die Bezeichnung „eines rohen Mittelwerts" jedenfalls nicht. Diesen Vorwurf, wie den vorigen, kann ich nur durch Versehen erklären. Die Abhängigkeit von $k$ von der Konzentration ist in meiner neuen Arbeit, die demnächst in dieser Zeitschrift erscheinen wird, untersucht.

Weiter berichten die Verfasser, daß $k$ im Intervall der Konzentrationen von $2{,}8 \cdot 10^{-5}$ bis $10^{-7}$ g/cm³ sich sehr bedeutend (etwa auf den dritten Teil) verkleinert. Dieser Befund widerspricht vor allem den Ergebnissen von Mecklenburg und Valentiner[1]), die fanden, daß in demselben Intervall $k$ beinahe konstant ist und bei weiterer Verdünnung anwächst. Leider diskutieren die Verfasser diesen Widerspruch nicht. Ihre neuen Ergebnisse widersprechen auch manchen älteren Arbeiten sowie den neuen von F. Perrin[2]) und bedürfen jedenfalls einer näheren Untersuchung.

Zusammenfassend ersehe ich aus jenem Teile der neuen Arbeit, der der Wiederholung meiner Versuche gewidmet ist, nur eine befriedigende Bestätigung meiner experimentellen Ergebnisse.

Moskau, Institut der Physik und Biophysik, 3-te Miusskaja (früher Physikalisches Laboratorium des Moskauer wissenschaftlichen Instituts).

[1]) W. Mecklenburg und S. Valentiner, Phys. ZS. **15**, 267, 1914.
[2]) F. Perrin, C. R. **178**, 1978, 2252, 1924.

# Zu den Bemerkungen von S. J. Wawilow.

Von **S. Valentiner** und **M. Rössiger** in Clausthal (Harz).

(Eingegangen am 22. März 1925.)

**Die Wawilowschen Bemerkungen können den Anschein erwecken, als seien die von Wawilow aus einer Arbeit von uns gezogenen Schlüsse wesentlich verschieden von denen, die wir selbst aus unseren Resultaten gezogen haben; das ist nicht der Fall.**

Wir sehen uns veranlaßt, zu den Bemerkungen von Wawilow[1]) zu unserer Arbeit[2]) mit einigen Worten Stellung zu nehmen, da diese Bemerkungen leicht den Anschein erwecken könnten, als seien die von W. aus unserer Arbeit gezogenen Schlüsse wesentlich verschieden von denen, die wir selbst aus unseren Resultaten ziehen.

Unsere von W. besprochene Arbeit war, wie dort auch einleitend ausdrücklich bemerkt, in der Absicht unternommen, eine Entscheidung zwischen den Resultaten der Messungen von W.[3]) und denen der Messungen von Nichols und Merritt[4]) über die Ergiebigkeit der Fluoreszenz, deren Unstimmigkeit W. selbst hervorhebt, herbeizuführen. (Zu diesem Zwecke benutzten wir die empfindliche lichtelektrische Photometrie, nicht eine photographische Methode, wie W. meint.) Daß unsere Resultate, soweit sie sich auf das von W. untersuchte Gebiet beziehen, eine Bestätigung der von W. ausgeführten Messungen in den von ihm angegebenen Genauigkeitsgrenzen darstellen, geht unmittelbar aus unserer Bemerkung auf Seite 211 über die Arbeit von W. und aus unserem Resultat „1“ hervor. Bei der Kürze der Darstellung unserer Messungen hielten wir ein nochmaliges Erwähnen dieser Tatsache am Schluß der Veröffentlichung nicht für angebracht, betonen aber hier auch unsererseits gern die befriedigende Übereinstimmung, die W. im Schlußsatz seiner Bemerkungen hervorhebt. Daß andererseits W. die von uns wahrscheinlich gemachte Abnahme der Ökonomie bei längeren Wellen nicht nachgewiesen hat, erklärten wir, ebenfalls in Übereinstimmung mit seinen Bemerkungen, aus der Beschaffenheit der von ihm benutzten Filter.

Der von W. beanstandete Ausdruck „roher mittlerer Wert“ bezieht sich auf die Ungenauigkeit der Definition des dem „weißen“ Lichte zu-

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **32**, 236, 1925.
[2]) S. Valentiner und M. Rössiger, Berl. Ber. 1924, S. 210.
[3]) S. J. Wawilow, Phil. Mag. **43**, 307, 1922.
[4]) E. L. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **31**, 381, 1910.

kommenden absoluten Ökonomiekoeffizienten. Wir meinen, daß, sobald überhaupt eine Änderung der Ergiebigkeit mit der Wellenlänge statthat, von einer mittleren Ergiebigkeit nur dann gesprochen werden kann, wenn man durch Definition die die Fluoreszenz hervorrufenden Energieanteile festlegt. Die Messungen von W.[1]) haben immerhin zur angenäherten Kenntnis des absoluten Ökonomiekoeffizienten der fluoreszierenden Lösungen in den Wellenlängenbereichen großer Absorption geführt und sind als solche zweifellos von Bedeutung.

Was endlich die Abhängigkeit der Ergiebigkeit von der Konzentration anlangt, so war uns natürlich die Unstimmigkeit unserer jetzigen Resultate mit denen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Mecklenburg[2]) gewann, nicht entgangen. Wir haben deshalb seinerzeit die Mecklenburg-Valentinerschen Messungen in der Richtung nachkontrolliert und bestätigt gefunden, so daß wir unser neues Ergebnis nicht ohne Bedenken veröffentlichten. Wir halten heute, nachdem wir inzwischen eine Reihe weiterer Messungen ausgeführt haben, die angegebene Abhängigkeit von der Konzentration für unwahrscheinlich, und es scheint uns möglich, daß gewisse Schwierigkeiten bei der lichtelektrischen Photometrie zu einem falschen Resultat geführt haben. Auf diese vorhandene Unsicherheit haben wir in der Veröffentlichung bereits hingewiesen. Wir gingen dort nicht im einzelnen auf die Unstimmigkeiten mit den vorausgegangenen Messungen ein, weil wir, wie wir schon damals mitteilten, die Absicht hatten, einige Unterlagen, auf die wir uns bei unseren Messungen beziehen mußten, nachzuprüfen und in einer ausführlichen Veröffentlichung darüber zu berichten.

Physikalisches Institut der Bergakademie Clausthal, März 1925.

---

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **22**, 226, 1924.

[2]) W. Mecklenburg und S. Valentiner, Phys. ZS. **15**, 267, 1914.

# Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion.

Von **Adolf Smekal** in Wien.

(Eingegangen am 27. März 1925.)

**1. Die Begründung der vom Verfasser seinerzeit vorausgesagten, jüngst von Kramers und Heisenberg näher untersuchten „anomalen" Zerstreuung des Lichtes ist unabhängig von lichtquantentheoretischen Vorstellungen. 2. Durch Einführung während der elementaren Streuvorgänge auftretender „metastationärer" Quantenzustände kann einerseits die Veränderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im dispergierenden Medium gegenüber der Vakuumlichtgeschwindigkeit erklärt, andererseits eine Behandlung der Streuvorgänge auf Grund der ursprünglich für stationäre Zustände formulierten Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätze gegeben werden.**

Wie vor etwa $1^1/_2$ Jahren vorausgesagt werden konnte[1]), muß das von einem Quantenatom oder -molekül zerstreute Licht im Gegensatz zu den üblichen Folgerungen der klassischen Theorie neben „normaler", mit der monochromatischen Primärstrahlung nahezu frequenzgleicher Sekundärstrahlung auch ein richtungsabhängiges Linienspektrum „anomaler" Streustrahlung enthalten, dessen Frequenzen gegenüber der Primärfrequenz angenähert um die Spektralfrequenzen des streuenden Gebildes vermehrt oder vermindert erscheinen[2]). Die damals angekündigte eingehendere Behandlung des Gegenstandes hat aus äußeren Gründen mehrfach hinausgeschoben werden müssen, als schließlich Bohr[3]) eine bestätigende klassisch-korrespondenzmäßige Untersuchung des Effekts durch Kramers und Heisenberg ankündigte, welche seither erschienen ist[4]) und zu den nachfolgenden beiden Bemerkungen Anlaß gibt.

1. Indem Kramers und Heisenberg über den Inhalt meiner seinerzeitigen Ausführungen berichten, stellen sie jene als Ergebnis lichtquantentheoretischer Überlegungen dar, mit der Tendenz zu Folge-

[1]) A. Smekal, Naturwissensch. **11**, 873, 1923.

[2]) Daß bekannte Sätze über die erzwungenen Schwingungen periodischen Kraftwirkungen ausgesetzter schwingungsfähiger Systeme ein klassisch-korrespondenzmäßiges Analogon dieser Erscheinung zu geben vermögen, war mir schon damals bekannt, aber so naheliegend erschienen, daß es wegen des knappen, vorläufigen Charakters meiner Mitteilung nicht eigens mit angeführt worden ist. Vgl. Nr. 21 meines demnächst auch selbständig als Buch erscheinenden Enzyklopädieartikels, V 26, „Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Quantentheorie".

[3]) N. Bohr, Naturwissensch. **12**, 1115, 1924; ferner auch W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

[4]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ebenda **31**, 681, 1925.

rungen über eine korpuskulare Struktur des Lichtes. Bei genauerer Prüfung wird aber wohl zugestanden werden müssen, daß eine Benutzung lichtquantentheoretischer Vorstellungen weder stattgefunden hat, noch zur Begründung meines von den beiden Forschern vorgetragenen Gedankenganges erforderlich ist. Tatsächlich stützt sich die Vorhersage der „anomalen" Zerstreuung bloß auf die beiden bisher einzigen, wirklich allgemeinen Ergebnisse der Quantentheorie, daß bei jeder (nicht-virtuellen) Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie ein Energieumsatz von der Größe $h\nu$ und ein gerichteter Impulsumsatz vom Betrage $h\nu/c$ auftritt, wie Einstein nachgewiesen hat[1]). Diese beiden Sätze können ganz unmittelbar durch eine statistische Analyse der Planckschen Strahlungsformel gefunden werden, unabhängig von einer bestimmten Frequenz $\nu$ oder einer besonderen Art von Wechselwirkungen zwischen Materie und Strahlungsfeld. Die Annahmen der Lichtquantentheorie andererseits, welche jene Größen überdies mit der Lichtfortpflanzung in Verbindung bringen, gehen weit über jede denkbare Erfahrungskontrolle hinaus und haben ebenso wie eine strenge Benutzung der Wellenlehre des Lichtes in der Quantentheorie bisher keinerlei wirkliche Begründung zugelassen.

2. Wie Kramers und Heisenberg gefunden haben, ist neben den vorausgesagten Typen von Streuvorgängen durch das Einzelatom auch noch ein weiterer Typus zu erwarten, bei welchem sich der Streuvorgang allein auf die „gleichzeitige" Aussendung von Strahlung der Primärfrequenz $\nu$ und solcher der Frequenz $\nu_0 - \nu$ beschränkt (falls es letztere überhaupt geben kann), wo $\nu_0$ eine Spektralfrequenz des streuenden Atoms bedeutet[2]). Man überzeugt sich leicht, daß man bereits ohne jede Rechnung auf die notwendige Existenz dieser Art von Vorgängen geführt werden kann, wenn man sich den Streuvorgang am Einzelatom konsequent in zwei zeitlich voneinander unabhängig erfolgende Wechselwirkungen des Atoms mit dem Strahlungsfelde zerlegt denkt, für welche die gewöhn-

---

[1]) Die Postulate der Bohrschen Theorie erscheinen den beiden Einsteinschen Sätzen gegenüber als Grenzgesetze für isolierbare, abgeschlossene Systeme von molekularen Abmessungen. Diese Beschränkung wird einstweilen auch durch die neuere strahlungstheoretische Auffassung der Quantenvorgänge von Bohr, Kramers und Slater nicht beseitigt, weil jene ebensowenig wie die ältere Auffassung eine begründete Abgrenzung der Atomsysteme gegeneinander und damit eine einwandfreie Definition der Frequenzen der „virtuellen" Atomoszillatoren zu liefern vermag.

[2]) Diese Vorgänge werden durch bloße Vorzeichenumkehr von $\nu$ bzw. $\nu'$ in Gleichung (1) meiner seinerzeitigen Veröffentlichung erhalten.

lichen Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätze gültig sind. Das Bestehen einer endlichen Zeitdifferenz zwischen diesen beiden dann als praktisch zeitlos anzusehenden Teilvorgängen ist sogar eine unerläßliche Voraussetzung für eine Quantentheorie der Dispersion, wenn die Veränderung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im dispergierenden Medium gegenüber der Vakuumlichtgeschwindigkeit ohne Inanspruchnahme wellentheoretischer Elemente verständlich gemacht werden können soll[1]). Um Energie- und Impulssatz aufrechterhalten zu können, muß vorausgesetzt werden, daß jene Zeitdifferenz von der Größenordnung $1/\nu$[2]) der mittleren Lebensdauer „metastationärer" Quantenzustände entspricht, welche von den Atomsystemen zwischen jener Anfangs- und Endphase des elementaren Streuvorgangs angenommen werden und mit Rücksicht auf die willkürliche Frequenz $\nu$ der Primärstrahlung beliebiger Energie- und Impulswerte fähig sind[3]); ob in diesen „metastationären" Zuständen mit einer wenigstens teilweisen Aufrechterhaltung von Quantenbedingungen der stationären Zustände des Atomsystems gerechnet werden könnte, bleibt dabei einstweilen ungewiß. Definiert man die Einsteinschen Übergangswahrscheinlichkeiten für Übergänge zwischen stationären und metastationären Zuständen nun ebenso wie bisher für die stationären Zustände untereinander, so entsprechen die zuerst gefolgerten Typen anomaler Zerstreuung offenbar den positiven Einstrahlungsvorgängen der Einsteinschen Theorie, die jetzt von Kramers und Heisenberg ergänzend angegebenen den negativen Einstrahlungsprozessen sowie den spontanen Ausstrahlungsvorgängen. Vernachlässigt man die minimalen

---

[1]) Siehe K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **23**, 341, 1924.

[2]) Siehe K. F. Herzfeld, l. c. — Die angegebene Lebensdauer-Größenordnung der „metastationären" Zustände kann als eine eindrucksvolle Bestätigung der von N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, II. Kapitel, §§ 3 bis 5, auf Grund korrespondenzmäßiger Betrachtungen geäußerten Auffassung angesehen werden, daß man zu einer Gültigkeitsgrenze der Quantenpostulate gelangen müsse, wenn mittlere Lebensdauer und „Schwingungsperiode" $1/\nu$ von der gleichen Größenordnung werden. Wie der formale, und hinsichtlich des Comptoneffektes auch experimentelle Erfolg der gegenwärtigen Quantentheorie der Streuung zu beweisen scheint, bezieht sich jene Gültigkeitsgrenze aber nur auf die Festlegung der stationären Quantenzustände, welche eben bei den metastationären Quantenzuständen hinfällig wird, während die unter 1. hervorgehobenen allgemeinen Quantengesetze von Einstein hinsichtlich des Umsatzes an Energie und Impuls, ebenso wie die Benutzung der Einsteinschen Wahrscheinlichkeitsansätze, nach wie vor zu Recht bestehen bleiben (vgl. hierzu Anm. 1, S. 242).

[3]) Wie die Verhältnisse beim Idealfall „freier" Elektronen (Comptoneffekt) im Rahmen dieser Auffassung zu deuten sind, wird im Enzyklopädieartikel (Anm. 2, S. 241) in den Anmerkungen 577, 581 näher ausgeführt.

Lebensdauern der metastationären Zustände, so findet man auf Grund der vorgeschlagenen Auffassung hinterher genau die von Pauli[1]) für den Streuvorgang an freien Elektronen gefundenen Wahrscheinlichkeitsansätze wieder, falls man sich auf die ursprünglich gefolgerten Streuvorgänge beschränkt, während die neu hinzugekommenen eine bereits von Kramers und Heisenberg angedeutete Modifikation erfordern, welche jedoch für freie Elektronen bedeutungslos werden müssen. Die vorgeschlagene Auffassung des Streuvorgangs hat gegenüber der bisherigen den Vorteil, mit „monochromatischen" Wechselwirkungen zwischen Strahlung und Materie prinzipiell das Auslangen finden zu können. Es erübrigt sich wohl, hier auf weitere naheliegende Konsequenzen aus ihr näher einzugehen, welche demnächst an dieser Stelle eingehender betrachtet werden sollen. Hervorgehoben sei bloß noch, daß die Lebensdauer der hypothetischen metastationären Quantenzustände der gastheoretischen Stoßdauer nahekommt, so daß eine reaktionskinetische Bedeutung derartiger Zustände in Erwägung gezogen werden könnte, ähnlich wie das, von anderen Gesichtspunkten ausgehend, die jüngsten Ausführungen von Born und Franck über hypothetische „Quasimolekeln"[2]) zu begründen versucht haben.

Wien, Universität. II. Phys. Inst., 23. März 1925.

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **18**, 272, 1923.
[2]) M. Born und J. Franck, ZS. f. Phys. **31**, 411, 1925.

## Berichtigung

zu der Arbeit: A. Brill, Der physikalische Zustand der Sterne[1])

S. 717, vorletzte Zeile im Kleindruck lies $k = K \cdot \frac{\varrho}{\mu T^{3/2}}$ statt $k \quad K^{\mu} \frac{\varrho^3}{T^{3/2}}$.

S. 744 ist in der Gleichung (25) der Zahlenfaktor 4 im Nenner der Wurzel zu streichen.

[1]) Diese ZS. **31**, 717—745, 1925.

# Über
# Ozonbildung durch stille Entladung bei kleinen Drucken.

Von **E. Warburg** und **W. Rump** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 2. April 1925.)

**Die Ozonisierung des Sauerstoffs pro Coulomb des Gesamtstromes in Siemensschen Röhren nimmt zuerst langsam, dann schneller mit abnehmendem Druck ab und wird für Drucke kleiner als 200 mm Hg dem Drucke proportional. Die Ozonbildung in atmosphärischer Luft ist größer als dem Partialdruck des Sauerstoffs entspricht.**

1. Die Beziehung zwischen der Stromausbeute $A$ (g Ozon pro Amperestunde) und dem Drucke ist früher für die Ozonisierung des Sauerstoffs durch negative Spitzenentladung zwischen 760 und 460 mm Hg geprüft worden[1]). Im folgenden ist diese Prüfung auf kleinere Drucke, und zwar für die Ozonisierung des Sauerstoffs in Siemensschen Röhren ausgedehnt. Dabei wurde Bombensauerstoff (enthaltend 96,5 Proz. Sauerstoff) durch ein Rossignolventil über den früher beschriebenen Strömungsmesser[2]) und einen Trockenapparat aus Natronkalk, Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd in das Siemenssche Rohr, von dort in eine aus drei Kammern bestehende mit neutraler Jodkaliumlösung beschickte Vorlage geleitet und an diese eine kräftige Wasserstrahlpumpe[3]) angesetzt. Von dem Siemensschen Rohre war zu einem offenen Quecksilbermanometer abgezweigt; ist $H$ die reduzierte Druckhöhe im Manometer, $b$ der Barometerstand, so ist $b - H$ der Druck im Siemensschen Rohre. Zwischen der Jodkaliumvorlage und der Wasserstrahlpumpe befand sich ein Hahn. Dieser wurde nach Beendigung des Versuches geschlossen, die Wasserstrahlpumpe abgestellt und in den Versuchsapparat Sauerstoff bis zu einem kleinen Überdruck über die Atmosphäre eingelassen, worauf der Hahn gegen die Atmosphäre geöffnet werden konnte. Wegen des Flüssigkeitsdruckes in der Vorlage konnten nur Drucke bis 28 mm abwärts erreicht werden.

---

[1]) E. Warburg, Ann. d. Phys. (4) **17**, 11, 1905.
[2]) E. Warburg, ZS. f. techn. Phys. **5**, 167, 1924.
[3]) Der Druck in der Wasserleitung betrug 4,5 Atm.

Strommessung und Ozonbestimmung geschahen wie früher[1]) beschrieben. Bedeutet $v'_{1/10}$ die Zahl von cm³ 0,1 normaler $Na_2S_2O_3$-Lösung, welche dem in der Minute gebildeten Ozon entspricht, so ist

$$m = v'_{1/10} \cdot 0{,}5 \cdot 10^{-4} \cdot 48 \cdot 60 = 0{,}144 \cdot v'_{1/10} \text{ g} \cdot O_3/\text{Stunde},$$

$$A = \frac{m}{J} \text{ g} \cdot O_3/\text{Amperestunde},$$

wo $J$ die Stromstärke in Ampere.

2. Versuche mit Wechselströmen von 50 Per./sec. Die Geschwindigkeit des Gasstromes war hierbei so groß, die Ozonkonzentration

Rohr IV. $d = 1$ mm. Reihen 1.

Reihe 1a. $E = 5250$. 20. Februar 1925

| Nr. | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $A/p$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 768 | 351 | 0,157 | 448 | 0,583 |
| 3 | 198 | 488 | 0,0634 | 130 | 0,657 |
| 4 | 152 | 501 | 0,0505 | 101 | 0,664 |
| 5 | 101 | 514 | 0,0330 | 63,7 | 0,631 |
| 6 | 51,7 | 523 | 0,0164 | 31,3 | 0,605 |
| 7 | 29,8 | 535 | 0,00998 | 18,7 | 0,628 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 0,639 |

Reihe 1b. $E = 7180$. 18. Februar 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 768 | 546 | 0,263 | 482 | 0,628 |
| 3 | 227 | 663 | 0,101 | 152 | 0,670 |
| 4 | 188 | 664 | 0,0904 | 136 | 0,723 |
| 5 | 121 | 685 | 0,0588 | 85,7 | 0,708 |
| 6 | 62,7 | 704 | 0,0308 | 43,8 | 0,699 |
| 7 | 31,8 | 723 | 0,0187 | 25,9 | 0,814 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 0,700 |

Reihe 1c. $E = 9000$. 19. Februar 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1—2 | 767 | 748 | 0,361 | 483 | 0,630 |
| 3 | 200 | 859 | 0,126 | 147 | 0,735 |
| 4 | 152 | 868 | 0,0962 | 111 | 0,730 |
| 5 | 101 | 871 | 0,0653 | 75,0 | 0,743 |
| 6 | 48,7 | 890 | 0,0350 | 39,4 | 0,809 |
| 7 | 30,8 | 934 | 0,0262 | 28,1 | 0,912 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 0,736 |

Zusammenstellung. Rohr IV. $d = 1$ mm. Reihen 1.

| $E$ | $A_{760}$ | $A/p$ | $A_{160}$ | $A_{160}/A_{760}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5250 | 444 | 0,639 | 102 | 0,230 |
| 7180 | 477 | 0,700 | 112 | 0,235 |
| 9000 | 476 | 0,736 | 118 | 0,248 |

[1]) l. c., S. 166—167, 1924.

Rohr V. $d = 1{,}5$ mm. Reihen II.

Reihe II a. $E = 5250$. 23. Februar 1925.

| Nr. | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $A/p$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 765 | 214 | 0,109 | 509 | 0,665 |
| 2 | 202 | 383 | 0,0759 | 198 | 0,980 |
| 3 | 149 | 402 | 0,0592 | 197 | 0,987 |
| 4 | 95,4 | 414 | 0,0399 | 96,4 | 1,01 |
| 5 | 51,7 | 431 | 0,0228 | 52,8 | 1,02 |
| 6 | 27,8 | 444 | 0,0119 | 26,9 | 0,968 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 0,999 |

Reihe II b. $E = 6240$. 21. Februar 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 772 | 322 | 0,183 | 569 | 0,737 |
| 2 | 202 | 487 | 0,0982 | 201 | 0,995 |
| 3 | 153 | 506 | 0,0778 | 154 | 1,01 |
| 4 | 101 | 527 | 0,0540 | 102 | 1,01 |
| 5 | 52,8 | 543 | 0,0291 | 53,6 | 1,02 |
| 6 | 29,4 | 557 | 0,0163 | 29,2 | 0,993 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 1,01 |

Reihe II c. $E = 7180$. 23. Februar 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 767 | 417 | 0,256 | 614 | 0,801 |
| 2 | 204 | 560 | 0,118 | 211 | 1,03 |
| 3 | 150 | 570 | 0,0923 | 162 | 1,08 |
| 4 | 105 | 574 | 0,0692 | 121 | 1,15 |
| 5 | 52,5 | 597 | 0,0372 | 62,4 | 1,19 |
| 6 | 30,6 | 601 | 0,0245 | 40,7 | 1,33 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 1,11 |

Reihe II d. $E = 9000$. 21. Februar 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 768 | 593 | 0,384 | 647 | 0,842 |
| 2 | 204 | 724 | 0,162 | 224 | 1,10 |
| 3 | 154 | 752 | 0,128 | 170 | 1,10 |
| 4 | 100 | 769 | 0,0877 | 114 | 1,14 |
| 5 | 51,7 | 794 | 0,0452 | 56,9 | 1,10 |
| 6 | 26,8 | 808 | 0,0246 | 30,5 | 1,14 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 1,11 |

Zusammenstellung. Rohr V. $d = 1{,}5$ mm. Reihen II.

| $E$ | $A_{760}$ | $A/p$ | $A_{160}$ | $A_{160}/A_{760}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5250 | 508 | 0,999 | 160 | 0,315 |
| 6240 | 563 | 1,01 | 162 | 0,288 |
| 7180 | 610 | 1,11 | 178 | 0,292 |
| 9000 | 641 | 1,11 | 178 | 0,278 |

so klein, daß eine Steigerung der Geschwindigkeit eine Steigerung der Ausbeute $A$ nicht hervorbrachte. Die erhaltenen Werte von $A$ entsprechen also der Ausbeute $A_0$ bei sehr kleiner Ozonkonzentration. Hierunter ist das Beobachtungsmaterial angegeben. $d$ ist die Dicke des Entladungsraumes, $E$ der Effektivwert der an das Rohr gelegten Wechselspannung.

Rohr II. $d = 3{,}5$ mm. Reihen III.

Reihe III a. $E = 8090$. 23. März 1925.

| Nr. | $p$ | $J \cdot 10^8$ | $m$ | $A$ | $A/p$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1—6 | 775 | 397 | 0,373 | 940 | 1,21 |
| 2 | 203 | 787 | 0,274 | 348 | 1,70 |
| 3 | 157 | 819 | 0,229 | 280 | 1,78 |
| 4 | 112 | 853 | 0,174 | 204 | 1,82 |
| 5 | 40,4 | 902 | 0,0542 | 60,1 | 1,49 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 1,77 |

Reihe III b. $E = 9830$. 23. März 1925.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 1—6 | 775 | 647 | 0,585 | 904 | 1,17 |
| 2 | 203 | 1010 | 0,339 | 336 | 1,66 |
| 3 | 158 | 1040 | 0,281 | 270 | 1,71 |
| 4 | 113 | 1050 | 0,211 | 201 | 1,78 |
| 5 | 42,4 | 1090 | 0,588 | 54,0 | 1,27 |
| Mittel . . | — | — | — | — | 1,72 |

Zusammenstellung. Rohr II. $d = 3{,}5$. Reihen III.

| $E$ | $A_{760}$ | $A/p$ | $A_{160}$ | $A_{160}/A_{760}$ |
|---|---|---|---|---|
| 8090 | 930 | 1,77 | 223 | 0,240 |
| 9830 | 894 | 1,72 | 275 | 0,308 |

3. Diskussion. a) Mit abnehmendem Druck wächst die Stromstärke, weil die kleinste Spannung $M$ zwischen den Grenzflächen des Entladungsraumes, bei welcher der Leitungsstrom aufhört, mit abnehmendem Druck abnimmt (siehe Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **5**, 382, 1903 und den folgenden Aufsatz).

b) Dagegen nimmt die Ausbeute $A$ mit abnehmendem Druck ab, zuerst langsam, dann schneller und wird bei Drucken kleiner als 200 mm dem Druck proportional. Bei Drucken unterhalb 50 mm zeigen sich Abweichungen von diesem Gesetz, aber diese gehen teils in dem einen, teils in dem anderen Sinne, das Verhältnis $A/p$ ist bei Reihen Ib, Ic, IIc größer, bei IIIa, IIIb kleiner und bei IIa, IIb, IId ebenso groß als bei höherem Druck; man muß beachten, daß bei der angewandten Art der Druckmessung kleine Drucke als kleine Differenzen zwischen zwei großen Werten nicht genau gemessen werden können, es wäre offenbar besser gewesen, die Drucke durch ein geschlossenes Manometer zu messen. Nach dem Gesagten ist es wahrscheinlich, daß das Gesetz auch unterhalb 50 mm zutrifft, es scheint aber rationell, bei der Berechnung des Mittelwertes von $A/p$ die unterhalb 50 mm erhaltenen Werte nicht zu berücksichtigen. In den Zusammenstellungen ist daher unter $A/p$ der betreffende Wert für Drucke zwischen 200 und 50 mm angegeben. $A/p$

wächst mit zunehmender Dicke des Entladungsraumes und wurde im Mittel für $d = 1$, 1,5 und 3,5 mm bzw. gleich 0,691, 1,06 und 1,75 gefunden.

c) Um zu kleineren Drucken als 20 mm zu gelangen, durfte man nur sehr wenig Flüssigkeit in die Vorlage bringen, wobei quantitative Ozonbestimmung nicht möglich war. Doch wurde, indem die Jodkaliumlösung mit Stärke versetzt war, noch bei 7 mm Druck starke Bläuung bei den Röhren V und II beobachtet. Da der benutzte Sauerstoff nicht stickstofffrei war, so lag die Möglichkeit vor, daß die Bläuung von Stickoxyden herrühre. Doch blieb sie bestehen, wenn man Wasser vor die Jodkaliumlösung einschaltete; und bei 9 mm Druck wurde ein blankes Silberblech gebräunt. Es wird also sicher Ozon gebildet, und die Angabe von Chassy[1]), nach welcher unter 60 mm Druck kein Ozon gebildet wird, bestätigt sich keineswegs.

d) In den Zusammenstellungen sind die Werte von $A$ für 760 und 160 mm angegeben; die kleine Reduktion auf 760 mm wurde auf Grund von besonderen Versuchen in der Nähe von 760 mm angebracht. Nun beträgt der Partialdruck des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft 160 mm und das Verhältnis $A_{160}/A_{760}$ liegt zwischen 0,230 und 0,315. Andererseits ergaben frühere Versuche mit Ozonröhren[2]) $A_{\text{Luft}}/A_{\text{Sauerstoff}}$ für $d = 1{,}40$ und 3,72 mm bzw. 0,44 und 0,49. Die Ozonbildung in atmosphärischer Luft ist also größer, als dem Partialdruck des Sauerstoffs entspricht[3]).

4. Wir haben auch einige Versuche mit Wechselströmen von 500 Per./sec. gemacht. Die hohen Ozonkonzentrationen, zu welchen man hier gelangt, erschweren die Bestimmungen. Erstens zeigen sich in vielen Fällen Nebel in der Jodkaliumvorlage, die nach Townsend[4]) von Jodsäure herrühren und die Ozonmessung zu klein machen; eine Korrektion hierfür haben wir nicht anbringen können. Ferner wird die Reduktion auf die Ozonkonzentration Null hier bedeutend. Es ist die Ozonkonzentration, wenn $u$ die Geschwindigkeit des Gasstroms in Lit./Min.

$$c = \frac{m \cdot 10^3}{60\,u}\,\frac{g}{m^3}$$

$$A_0 = A + \beta c \qquad \beta = \frac{A_1 - A_2}{c_2 - c_1}.$$

[1]) A. Chassy, C. R. **143**, 220, 1906.

[2]) E. Warburg und G. Leithäuser, Ann. d. Phys. (4) **28**, 22, 1909.

[3]) Die entgegengesetzte Angabe, l. c. S. 22, entstand, indem $A_{160}$ durch Extrapolation aus Versuchen über den Druckeinfluß zwischen 780 und 460 mm Quecksilber abgeleitet wurde, was nach § 3 b, dieses Aufsatzes unzulässig ist.

[4]) J. S. Townsend, Proc. Cambridge Phil. Soc. **10**, 52, 1899. Part II.

Zur Bestimmung von $c$ muß also $u$ gemessen werden. Hierzu war in besonderen Versuchen hinter der Sauerstoffbombe eine Gasuhr eingeschaltet, zwischen ihr und dem Geschwindigkeitsmesser befand sich ein Quetschhahn, mittels dessen der Druck in der Gasuhr dem atmosphärischen Luftdruck nahe gehalten wurde; jenen Druck beurteilte man, indem zwischen Gasuhr und Quetschhahn zu einem vertikalen in Quecksilber tauchendes Rohr abgezweigt war. Zwischen dem Quecksilbermanometer, das zur Beobachtung des Druckes im Siemensrohr diente, und der Pumpe befand sich ein zweiter Quetschhahn, durch welchen man auf den gewünschten Druck einstellte. So wurden die zu den verschiedenen Wasserdruckhöhen ($h$ cm) im Geschwindigkeitsmesser gehörigen Geschwindigkeiten bestimmt. Es ergaben sich folgende Interpolationsformeln:

| $p$ | $u$ $\frac{\text{lit.}}{\text{min.}}$ |
|---|---|
| 747 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}589 + 0{,}0077\,h)$ |
| 198 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}842 + 0{,}0176\,h)$ |
| 153 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}854 + 0{,}027\,h)$ |
| 117 | $\sqrt{h}\,.\,(1{,}082 + 0{,}0165\,h)$ |
| 57,8 | $\sqrt{h}\,.\,1{,}459$ |

| $p$ | $u_h = 15$ | $u_h = 10$ |
|---|---|---|
| 58 — 198 | $6{,}35 - 0{,}107\,p$ | $4{,}800 - 0{,}0078\,p$ |

Mit Benutzung dieser Werte wurden die folgenden Versuchsreihen gemacht, von denen die erste, vollständig mitgeteilte zeigt, wie man (für $E = 5250$) $\beta$ bestimmte.

Reihe IVa. Rohr V. $E = 5250$. $n = 500$ Per./sec. 6. März 1925.

| Nr. | $h$ | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $u$ | $c$ | $\beta$ | $\beta c$ | $A_0$ | $A_0/p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15,8 | 773 | 2130 | 1,07 | 502 | 2,57 | 6,93 | 5,32 | 37 | 539 | 0,697 |
| 2 | 8,2 | 773 | 2170 | 1,05 | 483 | 1,66 | 10,5 | | | | |
| 3 | 15,9 | 204 | 4260 | 0,687 | 161 | 4,42 | 2,59 | 6,67 | 17 | 178 | 0,873 |
| 4 | 8,0 | 204 | 4230 | 0,641 | 152 | 2,72 | 3,94 | | | | |
| 5 | 16,3 | 92,2 | 4610 | 0,279 | 60,5 | 5,73 | 0,811 | 24,3 | 20 | 80,5 | 0,873 |
| 6 | 8,1 | 92,2 | 4580 | 0,244 | 53,2 | 3,65 | 1,11 | | | | |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,873 |

Hierunter folgen drei weitere Versuchsreihen mit

Rohr V. 500 Per./sec.

Reihe IVb. $E = 5250$. 27. Februar 1925.

| Nr. | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $u$ | $c$ | $\beta$ | $\beta c$ | $A_0$ | $A_0/p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 761 | 2210 | 1,01 | 457 | 2,69 | 6,27 | 5,1 | 32 | 489 | 0,643 |
| 2 | 210 | 4130 | 0,728 | 176 | 4,27 | 2,84 | 7,8 | 21 | 197 | 0,938 |
| 3 | 153 | 4230 | 0,531 | 125 | 4,43 | 2,00 | 13,0 | 26 | 151 | 0,986 |
| 4 | 102 | 4370 | 0,344 | 78,7 | 4,30 | 1,33 | 21 | 28 | 107 | 1,05 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,991 |

Reihe IVc. $E = 7180$. 28. Februar 1925.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 764 | 4290 | 2,28 | 531 | 2,69 | 14,1 | 3,32 | 47 | 578 | 0,757 |
| 2 | 205 | 6010 | 0,968 | 160 | 4,43 | 3,64 | 10,7 | 39 | 199 | 0,971 |
| 3 | 148 | 6170 | 0,693 | 113 | 5,19 | 2,23 | 7,09 | 16 | 129 | 0,872 |
| 4 | 110 | 6310 | 0,518 | 82 | 5,33 | 1,62 | 13,4 | 22 | 104 | 0,945 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,929 |

Reihe IVd. $E = 7180$. 5. März 1925.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 773 | 4050 | 2,28 | 562 | 2,57 | 14,8 | 3,17 | 47 | 609 | 0,788 |
| 2 | 211 | 5850 | 1,07 | 183 | 4,32 | 4,13 | 10,7 | 44 | 227 | 1,08 |
| 3 | 159 | 6170 | 0,740 | 120 | 4,96 | 2,48 | 7,1 | 18 | 138 | 0,920 |
| 4 | 90,2 | 6350 | 0,413 | 65 | 5,33 | 1,29 | 13,4 | 17 | 82 | 0,909 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,970 |

Zusammenstellung Rohr V. $d = 1{,}5$ mm, $n = 500$ Per./sec. Reihen IV.

| $E$ | $A_{0,760}$ | $A_0/p$ | $A_{0,160}$ | $A_{0,160}/A_{0,760}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5250 | 511 | 0,932 | 149 | 0,292 |
| 7180 | 588 | 0,950 | 152 | 0,259 |

Vergleicht man diese Zusammenstellung mit der entsprechenden auf 50 Per./sec. bezüglichen des § 2, so findet man keinen wesentlichen Unterschied, nur sind die $A_0/p$-Werte bei 500 Per./sec. etwas kleiner gefunden worden. Doch ist hierauf kein Gewicht zu legen, da, wie oben bemerkt, die Ozonwerte bei 500 Per./sec. jedenfalls etwas größer sind, als angegeben.

Dem Elektrophysikausschuß danken wir für die zu dieser Arbeit gewährte Beihilfe.

Zur Bestimmung von $c$ muß also $u$ gemessen werden. Hierzu war in besonderen Versuchen hinter der Sauerstoffbombe eine Gasuhr eingeschaltet, zwischen ihr und dem Geschwindigkeitsmesser befand sich ein Quetschhahn, mittels dessen der Druck in der Gasuhr dem atmosphärischen Luftdruck nahe gehalten wurde; jenen Druck beurteilte man, indem zwischen Gasuhr und Quetschhahn zu einem vertikalen in Quecksilber tauchendes Rohr abgezweigt war. Zwischen dem Quecksilbermanometer, das zur Beobachtung des Druckes im Siemensrohr diente, und der Pumpe befand sich ein zweiter Quetschhahn, durch welchen man auf den gewünschten Druck einstellte. So wurden die zu den verschiedenen Wasserdruckhöhen ($h$ cm) im Geschwindigkeitsmesser gehörigen Geschwindigkeiten bestimmt. Es ergaben sich folgende Interpolationsformeln:

| $p$ | $u$ $\frac{\text{lit.}}{\text{min.}}$ |
|---|---|
| 747 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}589 + 0{,}0077\,h)$ |
| 198 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}842 + 0{,}0176\,h)$ |
| 153 | $\sqrt{h}\,.\,(0{,}854 + 0{,}027\,h)$ |
| 117 | $\sqrt{h}\,.\,(1{,}082 + 0{,}0165\,h)$ |
| 57,8 | $\sqrt{h}\,.\,1{,}459$ |

| $p$ | $u_h = 15$ | $u_h = 10$ |
|---|---|---|
| 58 — 198 | $6{,}35 - 0{,}107\,p$ | $4{,}800 - 0{,}0078\,p$ |

Mit Benutzung dieser Werte wurden die folgenden Versuchsreihen gemacht, von denen die erste, vollständig mitgeteilte zeigt, wie man (für $E = 5250$) $\beta$ bestimmte.

Reihe IVa. Rohr V. $E = 5250$. $n = 500$ Per./sec. 6. März 1925.

| Nr. | $h$ | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $u$ | $c$ | $\beta$ | $\beta c$ | $A_0$ | $A_0/p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 15,8 | 773 | 2130 | 1,07 | 502 | 2,57 | 6,93 | 5,32 | 37 | 539 | 0,697 |
| 2 | 8,2 | 773 | 2170 | 1,05 | 483 | 1,66 | 10,5 | | | | |
| 3 | 15,9 | 204 | 4260 | 0,687 | 161 | 4,42 | 2,59 | 6,67 | 17 | 178 | 0,873 |
| 4 | 8,0 | 204 | 4230 | 0,641 | 152 | 2,72 | 3,94 | | | | |
| 5 | 16,3 | 92,2 | 4610 | 0,279 | 60,5 | 5,73 | 0,811 | 24,3 | 20 | 80,5 | 0,873 |
| 6 | 8,1 | 92,2 | 4580 | 0,244 | 53,2 | 3,65 | 1,11 | | | | |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,873 |

Hierunter folgen drei weitere Versuchsreihen mit

Rohr V. 500 Per./sec.

Reihe IVb. $E = 5250$. 27. Februar 1925.

| Nr. | $p$ | $J \cdot 10^6$ | $m$ | $A$ | $u$ | $c$ | $\beta$ | $\beta c$ | $A_0$ | $A_0/p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 761 | 2210 | 1,01 | 457 | 2,69 | 6,27 | 5,1 | 32 | 489 | 0,643 |
| 2 | 210 | 4130 | 0,728 | 176 | 4,27 | 2,84 | 7,8 | 21 | 197 | 0,938 |
| 3 | 153 | 4230 | 0,531 | 125 | 4,43 | 2,00 | 13,0 | 26 | 151 | 0,986 |
| 4 | 102 | 4370 | 0,344 | 78,7 | 4,30 | 1,33 | 21 | 28 | 107 | 1,05 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,991 |

Reihe IVc. $E = 7180$. 28. Februar 1925.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 764 | 4290 | 2,28 | 531 | 2,69 | 14,1 | 3,32 | 47 | 578 | 0,757 |
| 2 | 205 | 6010 | 0,968 | 160 | 4,43 | 3,64 | 10,7 | 39 | 199 | 0,971 |
| 3 | 148 | 6170 | 0,693 | 113 | 5,19 | 2,23 | 7,09 | 16 | 129 | 0,872 |
| 4 | 110 | 6310 | 0,518 | 82 | 5,33 | 1,62 | 13,4 | 22 | 104 | 0,945 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,929 |

Reihe IVd. $E = 7180$. 5. März 1925.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 773 | 4050 | 2,28 | 562 | 2,57 | 14,8 | 3,17 | 47 | 609 | 0,788 |
| 2 | 211 | 5850 | 1,07 | 183 | 4,32 | 4,13 | 10,7 | 44 | 227 | 1,08 |
| 3 | 159 | 6170 | 0,740 | 120 | 4,96 | 2,48 | 7,1 | 18 | 138 | 0,920 |
| 4 | 90,2 | 6350 | 0,413 | 65 | 5,33 | 1,29 | 13,4 | 17 | 82 | 0,909 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,970 |

Zusammenstellung Rohr V. $d = 1{,}5$ mm, $n = 500$ Per./sec. Reihen IV.

| $E$ | $A_{0,\,760}$ | $A_0/p$ | $A_{0,\,160}$ | $A_{0,\,160}/A_{0,\,760}$ |
|---|---|---|---|---|
| 5250 | 511 | 0,932 | 149 | 0,292 |
| 7180 | 588 | 0,950 | 152 | 0,259 |

Vergleicht man diese Zusammenstellung mit der entsprechenden auf 50 Per./sec. bezüglichen des § 2, so findet man keinen wesentlichen Unterschied, nur sind die $A_0/p$-Werte bei 500 Per./sec. etwas kleiner gefunden worden. Doch ist hierauf kein Gewicht zu legen, da, wie oben bemerkt, die Ozonwerte bei 500 Per./sec. jedenfalls etwas größer sind, als angegeben.

Dem Elektrophysikausschuß danken wir für die zu dieser Arbeit gewährte Beihilfe.

# Zur Theorie der chemischen Wirkung in Siemensschen Röhren.

Von **E. Warburg** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 2. April 1925.)

**Nach einer früher gegebenen Theorie kann man für Siemenssche Röhren den Leitungsstrom im Entladungsraum von dem Gesamtstrom trennen. Mit abnehmender Spannung nimmt die Ozonmenge pro Coulomb Leitungsstrom nur wenig, die Ozonmenge pro Coulomb Gesamtstrom — besonders für kleine Spannungen — bedeutend ab. — Unter der Annahme, daß die Anionen Elektronen sind, ergibt sich, daß 6 bis 9 Proz. aller Elektronenstöße ozonisierend wirken, wobei die chemische Wirkung der Stöße von Kationen, für welche Stoßzahl und Potential viel kleiner als für Elekronen ist, vernachlässigt wird.**

1. Den folgenden Ausführungen lege ich eine von mir entwickelte Theorie zugrunde. Bringt man die Spannung zwischen den Belegungen einer Siemensschen Röhre abwechselnd auf $+E$ und $-E$ und wartet vor jedem Spannungswechsel bis der Leitungsstrom im Entladungsraum abgelaufen ist, so ergibt sich aus dieser Theorie [1]) für den einem Polwechsel entsprechenden ganzen Integralstrom $2C_\infty \cdot (E - M)$ und für den Leitungsintegralstrom im Entladungsraum $(2 C_\infty \left(E - M \cdot \frac{C_2}{C}\right)$. Hier bedeutet $C_\infty$ die Kapazität der Röhre für den Fall, daß der Entladungsraum mit einem vollkommenen Leiter gefüllt ist, $C$ die Kapazität der Röhre, $C_2$ die Kapazität des Entladungsraumes, $M$ diejenige Spannung zwischen den Oberflächen des Entladungsraumes, nach deren Unterschreitung der Leitungsstrom aufhört; $M$ stellt also in dieser Theorie den Einfluß, welchen die Natur des Gases im Entladungsraum auf die Stromstärke hat, vollständig dar. Für den Fall einer angelegten Wechselspannung ist zwar die angegebene Voraussetzung der Theorie nicht erfüllt, doch gibt sie auch hier nach Versuchen von St. Sachs [2]) eine befriedigende Übereinstimmung mit der Erfahrung. Für Frequenz $n$ wird die mittlere Stromstärke des Gesamtstromes $J_m = 4n \cdot C_\infty (E_s - M)$, des Leitungsstromes $J_{m,l.} = 4n C_\infty \left(E_s - M \cdot \frac{C_2}{C}\right)$, wo $E_s$ den Scheitelwert bedeutet. Für sinusförmigen Strom ist $J_{\text{eff}} = J_m \cdot \pi/2\sqrt{2}$, woraus

$$J_{\text{eff}} = 2\pi n C_\infty (E_{\text{eff}} - M'). \qquad (1)$$

[1]) Verh. d. D. Phys. Ges. **5**, 382, 1903, Gleichungen (7) und (8).

[2]) St. Sachs, Ann. d. Phys. (4) **47**, 899, 1915.

$$J_{L,\mathrm{eff}} = 2\pi n C_\infty \left(E_{\mathrm{eff}} - M' \frac{C_2}{C}\right), \tag{2}$$

$$M' = \frac{M}{\sqrt{2}}. \tag{3}$$

Aus (1) folgt

$$M' = E_{\mathrm{eff}} - \frac{J_{\mathrm{eff}}}{2\pi n C_\infty}. \tag{4}$$

2. Für technische Anwendungen kommt es auf die Intensität $J$ des Gesamtstromes, für die Theorie auf die Intensität $J_L$ des Leitungsstromes an, welche man nach der Theorie von 1. vom Gesamtstrom trennen kann. Es folgt nämlich aus (1) und (2)

$$\frac{J_L}{J} = \frac{E_{\mathrm{eff}} - M' \frac{C_2}{C}}{E_{\mathrm{eff}} - M'}. \tag{5}$$

Bedeutet z. B. im Fall der Ozonisierung $A_0$ die durch die Amperestunde des Gesamtstromes bei sehr kleiner Ozonkonzentration gebildeten Gramm Ozon, $A_{0,L}$ dasselbe für die Amperestunde des Leitungsstromes, von welchem die chemische Wirkung herrührt, so ist

$$A_{0,L} = A_0 \cdot \frac{J}{J_L}. \tag{6}$$

3. In der Siemensschen Röhre sind drei Kondensatoren hintereinander geschaltet. Bezeichnet man die von innen nach außen aufeinanderfolgenden Zylinderoberflächen durch $a$, $b$, $c$, $d$, mit $C$ die Kapazität der ganzen Röhre, mit $C_1$, $C_2$, $C_3$ die Kapazitäten zwischen den Oberflächen $a$ und $b$, $b$ und $c$, $c$ und $d$, so ist

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} = \frac{1}{C_\infty} + \frac{1}{C_2}.$$

Daraus folgt

$$\frac{C_2}{C} = \frac{1}{1 - \frac{C}{C_\infty}}. \tag{7}$$

$C$ und $C_\infty$ wurden gemessen, $C_\infty$ indem der Entladungsraum mit Quecksilber gefüllt war. Es ergab sich

| Rohr Nr. | $d$ mm | $r_b$ mm | $r_c$ | $l$ mm | $C_\infty \cdot 10^{12}$ Far. | $C \cdot 10^{12}$ Far. | $C_2/C$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| IV | 1 | 7,6 | 8,6 | 135 | 333 | 58,5 | 1,21 |
| V | 1,5 | 7,8 | 9,3 | 140 | 289 | 40,5 | 1,16 |
| I | 1,54 | $7{,}9_5$ | $9{,}4_9$ | 144 | 388 | 48,1 | 1,14 |
| II | 3,5 | 7,3 | 10,8 | 134 | 405 | 26,3 | 1,07 |

$l$ ist die wirksame Länge des Rohres.

Mit Hilfe dieser Werte können $M'$ und $A_L$ aus den Gleichungen (4) bis (6) berechnet werden. Sei $J \cdot 10^6$ Amp. $= (J)$, $C_\infty \cdot 10^{-12}$ Far. $= (C_\infty)$, dann wird nach (4) für $n = 50$ per/sec $M' = \left(E_{\text{eff}} - \frac{(J) \cdot 10^4}{\pi \cdot (C_\infty)}\right)$ Volt. Für $n = 500$ steht $10^3$ statt $10^4$.

4. $M'$ und $A_L$ bei Atmosphärendruck.

Rohr I. $d = 1{,}54$, $n = 50$, $(C_\infty) = 388$, $\pi(C_\infty) = 1218$, $C_2/C = 1{,}14$.
19. November 1923.

| $E$ | $(J)$ | $A$ | $(J) \cdot 10^4/1218$ | $M'$ | $M' \frac{C_2}{C}$ | $E - M' \frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A_L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 4300 | 126 | 321 | 1030 | 3270 | 3730 | 570 | 0,553 | 580 |
| 6530 | 387 | 560 | 3180 | 3350 | 3820 | 2710 | 0,856 | 660 |
| 8180 | 584 | 593 | 4790 | 3390 | 3860 | 4320 | 0,902 | 660 |
| 9580 | 704 | 632 | 5780 | 3800 | 4330 | 5250 | 0,908 | 700 |
| Mittel | — | — | — | 3450 | — | — | — | — |

$M'$ sollte sich nach der Theorie unabhängig von $E$ ergeben, Abweichungen hiervon treten öfter in demselben Maße wie hier auf, dieselben sind aber nicht systematisch, indem mit wachsendem $E$ $M'$ in einigen Fällen zu, in anderen abnimmt. Die Ursache dieser Abweichungen scheint in dem in Rechnung gesetzten Wert von $C_\infty$ zu liegen, welcher wahrscheinlich den Bedingungen des Versuches nicht immer ganz entspricht. Nimmt man für $\pi(C_\infty)$ 1100 statt 1218, so werden die vier Werte von $M'$ in obiger Reihenfolge 3150, 3010, 2870, 3180.

Wie aus der obigen Versuchsreihe hervorgeht, nimmt $A$ mit abnehmender Spannung $E$ ab, besonders groß ist diese Abnahme, wenn man zu der kleinsten $M'$ nahe liegenden Spannung 4300 übergeht. Die Ursache hiervon ist, daß, je kleiner $E$, ein desto kleinerer Teil des ganzen Stroms ozonisierender Leitungsstrom ist, denn desto kleiner wird die Zeit, während der die Spannung zwischen den Grenzflächen des Entladungsraumes größer als $M$ ist. In der Tat ergibt sich $A_L$ (d. h. Gramm Ozon für die Amperestunde des Leitungsstromes) nur verhältnismäßig wenig mit $E$ veränderlich.

Entsprechende Berechnungen habe ich für die ungefähr bei Atmosphärendruck gemachten, auf 760 mm reduzierten Versuche des vorigen Aufsatzes angestellt.

**Reihen I. Rohr IV.**

$d = 1$ mm, $n = 50$, $(C_\infty) = 333$, $\pi(C_\infty) = 1046$, $C_2/C = 1{,}21$.

| $E$ | $(J)$ | $(J).10^4/1096$ | $M'$ | $M'.\frac{C_2}{C}$ | $E - M'\frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A$ | $A_L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5250 | 352 | 3370 | 1880 | 2280 | 2970 | 0,881 | 444 | 499 |
| 7180 | 547 | 5230 | 1950 | 2360 | 4820 | 0,922 | 477 | 504 |
| 9000 | 750 | 7170 | 1830 | 2210 | 6790 | 0,947 | 476 | 503 |
| Mittel | — | — | 1890 | — | — | — | — | 502 |

**Reihen II. Rohr V.**

$d = 1{,}5$ mm, $n = 50$, $(C_\infty) = 289$, $\pi(C_\infty) = 907$, $C_2/C = 1{,}16$.

| $E$ | $(J)$ | $(J).10^4/907$ | $M'$ | $M'.\frac{C_2}{C}$ | $E - M'\frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A$ | $A_L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5250 | 215 | 2370 | 2880 | 3340 | 1910 | 0,806 | 508 | 630 |
| 6240 | 324 | 3570 | 2670 | 3100 | 3140 | 0,880 | 563 | 640 |
| 7180 | 419 | 4620 | 2560 | 2970 | 4210 | 0,911 | 610 | 670 |
| 9000 | 596 | 6570 | 2430 | 2820 | 6180 | 0,991 | 641 | 681 |
| Mittel | — | — | 2640 | — | — | — | — | 655 |

**Reihen IV. Rohr V.**

$d = 1{,}5$ mm, $n = 500$, $(C_\infty) = 289$, $\pi(C_\infty) = 907$, $C_2/C = 1{,}16$.

| $E$ | $(J)$ | $(J).10^3/907$ | $M'$ | $M'.\frac{C_2}{C}$ | $E - M'\frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A$ | $A_L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5250 | 2210 | 2440 | 2810 | 3260 | 1990 | 0,816 | 511 | 626 |
| 7180 | 4290 | 4730 | 2450 | 2840 | 4390 | 0,928 | 588 | 634 |
| Mittel | — | — | 2630 | — | — | — | — | 630 |

**Reihen III. Rohr II.**

$d = 3{,}5$ mm, $n = 50$, $(C_\infty) = 405$, $\pi(C_\infty) = 1272$, $C_2/C = 1{,}07$.

| $E$ | $(J)$ | $(J).10^4/1272$ | $M'$ | $M'.\frac{C_2}{C}$ | $E - M'\frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A$ | $A_L$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8090 | 406 | 3190 | 4900 | 5240 | 2850 | 0,893 | 930 | 1040 |
| 9830 | 656 | 5160 | 4670 | 5000 | 4830 | 0,936 | 894 | 955 |
| Mittel | — | — | 4790 | — | — | — | — | 998 |

Diese Reihen bestätigen das zu der auf Rohr I bezüglichen Reihe Gesagte. Die Mittelwerte von $M'$ sind:

| $d$ mm | $M'$ | $M$ |
|---|---|---|
| 1 | 1800 | 2550 |
| 1,5 | 2640 | 3730 |
| 3,5 | 4790 | 7240 |

5. $M'$ und $A_L$ für kleinere Drucke. Für die in der Reihe Ia des vorigen Aufsatzes enthaltenen kleineren Drucke ergibt sich:

Rohr IV. $d = 1$ mm, $n = 50$, $E = 5250$.

| Nr. | $p$ | $(J)$ | $(J).10^4/1046$ | $M'$ | $M'\cdot\frac{C_2}{C}$ | $E - M'\frac{C_2}{C}$ | $J_L/J$ | $A$ | $A/p$ | $A_L$ | $A^L/p$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | 198 | 488 | 4670 | 580 | 702 | 4550 | 0,974 | 130 | 0,657 | 133 | 0,672 |
| 4 | 152 | 501 | 4790 | 460 | 557 | 4690 | 0,979 | 101 | 0,664 | 103 | 0,678 |
| 5 | 101 | 514 | 4910 | 340 | 411 | 4840 | 0,986 | 63,7 | 0,631 | 64,6 | 0,639 |
| 6 | 51,7 | 523 | 5000 | 250 | 303 | 4950 | 0,992 | 31,3 | 0,605 | 31,6 | 0,611 |
| Mittel | — | — | — | — | — | — | — | — | 0,639 | — | 0,650 |

Man bemerkt die starke Abnahme von $M'$ mit abnehmendem Druck. Die kleinen $M'$-Werte können als kleine Unterschiede von zwei großen Beträgen nur mit sehr kleiner Genauigkeit aus den Beobachtungen abgeleitet werden. Ich habe für die verschiedenen Reihen diese Werte für die verschiedenen angewandten Spannungen nach der Formel (4) berechnet und die Mittel genommen. Es zeigt sich, daß diese Mittelwerte mit leidlicher Annäherung sich als lineare Funktionen des Druckes $p$ darstellen lassen; es wurde gefunden:

| Rohr IV. $d = 1$ mm | | | Rohr V. $d = 1{,}5$ mm | | | Rohr II. $d = 3{,}5$ mm | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$ | $M'$ | $M'$ ber. | $p$ | $M'$ | $M'$ ber. | $p$ | $M'$ | $M'$ ber. |
| 54,4 | 397 | 391 | 52,2 | 540 | 546 | 41,4 | 1125 | 1126 |
| 108 | 547 | 531 | 100 | 788 | 752 | 113 | 1470 | 1464 |
| 164 | 663 | 676 | 152 | 938 | 977 | 158 | 1660 | 1677 |
| 208 | 743 | 791 | 203 | 1195 | 1197 | 203 | 1905 | 1890 |
| $M' = 250 + 2{,}6\,p$ | | | $M' = 320 + 4{,}32\,p$ | | | $M' = 930 + 4{,}73\,p$ | | |

Die Kleinheit der $M'$-Werte bringt mit sich, daß hier $A_L$ nur wenig, nur um einige Prozente größer ist als $A$, es ist nämlich in diesem Falle fast der ganze Strom Leitungsstrom. Ich beschränke mich daher für die weiteren Versuchsreihen bei vermindertem Druck auf die Angabe der errechneten Mittelwerte von $A/p$ und $A_L/p$.

| Rohr IV. $d = 1$ mm, $n = 50$ | | | Rohr V. $d = 1{,}5$ mm, $n = 50$ | | | Rohr II. $d = 3{,}5$ mm, $n = 50$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $E$ | $A/p$ | $A_L/p$ | $E$ | $A/p$ | $A_L/p$ | $E$ | $A/p$ | $A_L/p$ |
| 5250 | 0,639 | 0,647 | 5250 | 0,999 | 1,03 | 8090 | 1,77 | 1,81 |
| 7180 | 0,700 | 0,715 | 6240 | 1,01 | 1,03 | 9830 | 1,72 | 1,74 |
| 9000 | 0,736 | 0,746 | 7180 | 1,11 | 1,14 | Mittel | 1,75 | 1,78 |
| Mittel | 0,692 | 0,703 | 9000 | 1,11 | 1,12 | | | |
| | | | Mittel | 1,06 | 1,08 | | | |

6. Wir wollen uns nun die Aufgabe stellen, die Zahl der Zusammenstöße zwischen Ionen und Sauerstoffmolekeln bei der stillen Entladung

in Sauerstoff in Siemensschen Röhren zu berechnen für die Zeit, in welcher ein Coulomb als Leitungsstrom durch das Gas geht[1]). Und zwar legen wir den Fall zugrunde, in welchem nach dem vorigen Aufsatz einfache Gesetzmäßigkeiten stattfinden, in welchem nämlich der Gasdruck so klein ist, daß die Stromausbeute $A_L$ dem Sauerstoffdruck proportional ist. Dabei wollen wir die Annahme machen, daß die Anionen Elektronen sind. Diese Annahme wird um so mehr zutreffen, je dünner das Gas ist. Ferner tritt, wie bei jeder selbständigen Entladung, hier Ionisation durch Stoß zwischen Ionen und Gasmolekeln ein, wobei zunächst ein Elektron frei wird und jedenfalls frei bleibt, bis es nach Durchlaufen eines freien Weges mit einer Sauerstoffmolekel zusammenstößt. Hierbei wird in einigen Fällen wieder Ioniserung, d. h. Abtrennung eines Elektrons eintreten, in anderen Fällen kann sich allerdings das Elektron an eine Sauerstoffmolekel anlagern; es ist aber bekannt, daß solche Anlagerung mit abnehmendem Druck besonders für die Anionen geringer wird.

G. Hertz[2]) hat den Fall behandelt, in welchem der Energiezuwachs, den ein Elektron auf einem freien Wege erlangt, klein ist gegen die Gesamtenergie. Hier liegt der umgekehrte Fall vor. Es handelt sich also zunächt um

7. die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen.

Für die Geschwindigkeitskomponente $u$ in der Feldrichtung ist

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \gamma, \tag{8}$$

wo $\gamma$ die Feldbeschleunigung, daraus

$$u = \gamma t + u_0, \tag{9}$$

wo $u_0$ die Komponente der Anfangsgeschwindigkeit in der Feldrichtung. Wir wollen annehmen, daß für die freien Wege jede Richtung im Raum gleich wahrscheinlich ist und wollen die beiden extremen Fälle vergleichen, in welchen $u_0$ dem Feld gleich und entgegengerichtet ist. Im letzten Falle hat man

$$u' = \gamma t' - u_0. \tag{10}$$

Ist $\tau$ die zum Durchlaufen der mittleren freien Weglänge $\lambda$ benötigte Zeit, so ist der zeitliche Mittelwert der Geschwindigkeit auf einem freien Wege $\frac{1}{\tau}\int_0^\tau u\,dt$, also

$$\left.\begin{aligned} \bar{u} &= \quad u_0 + \tfrac{1}{2}\gamma\tau, \\ \bar{u} &= -u_0 + \tfrac{1}{2}\gamma\cdot\tau'. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

[1]) Das hierüber in dieser Zeitschrift **21**, 379, § 11, 1924, Gesagte ziehe ich zurück.
[2]) G. Hertz, Verh. d. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

Aus (9) und (10) folgt, indem der Weg für $\tau$ und $\tau'$ gleich $\lambda$ gesetzt wird,

$$\left.\begin{aligned} \tau &= -\frac{u_0}{\gamma} + \sqrt{\left(\frac{u_0}{\gamma}\right)^2 + \frac{2\lambda}{\gamma}}, \\ \tau' &= +\frac{u_0}{\gamma} + \sqrt{\left(\frac{u_0}{\gamma}\right)^2 + \frac{2\lambda}{\gamma}}. \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

Aus (11) und (12):

$$\left.\begin{aligned} \bar{u} &= \tfrac{1}{2}(u_0 + \sqrt{u_0^2 + 2\gamma\lambda}), \\ \bar{u}' &= \tfrac{1}{2}(-u_0 + \sqrt{u_0^2 + 2\gamma\lambda}), \\ \gamma &= \mathfrak{E}\cdot\frac{e}{m}, \end{aligned}\right\} \tag{13}$$

wo $\mathfrak{E}$ die Feldstärke, $e/m$ das Verhältnis von Ladung zur Masse der Elektronen.

Wir wollen $u_0$ gleich der mittleren thermischen Agitationsgeschwindigkeit $v$ setzen, dann finden wir $u$ jedenfalls zu klein. Wir setzen ferner $v$ für die Kationen gleich dem Werte für Sauerstoffmolekeln. Es ist für 15°

$$\left.\begin{aligned} v_k &= 43750 \text{ cm} \\ v_a &= 43750\sqrt{\frac{m_k}{m_a}} = 43750\,.\sqrt{1849\,.\,32} = 1{,}07\,.\,10^7 \text{ cm} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

wo $m_k$ und $m_a$ bzw. die Massen der Sauerstoffmolekeln und der Elektronen sind.

Um nach (13) zu rechnen, müssen wir einen bestimmten Fall zugrunde legen und wählen den Fall des Rohres V ($d = 0{,}15$ cm) bei 50 mm Druck. Bei diesem Druck ist

$$\left.\begin{aligned} \lambda_k &= 1{,}52\,.\,10^{-4} \text{ cm} \\ \lambda_a &= \lambda_k\,.\,4\sqrt{2} = 8{,}6\,.\,10^{-4} \text{ cm} \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

ferner

$$\gamma_a = \mathfrak{E}\cdot\left(\frac{e}{m}\right)_a = \mathfrak{E}\,.\,1{,}76\,.\,10^7\,e\,.\,m, \tag{16}$$

wo $\mathfrak{E}$ die radiale Feldstärke. Aus § 5 ergibt sich für Rohr V und 50 mm $M' = 536$ Volt,

$$M = 536\sqrt{2} = 756 \text{ Volt} = 756\,.\,10^8 e\,.\,m.$$

Es ist, indem man für die Spannung an den Grenzen des Entladungsraumes $M$, also jedenfalls einen zu kleinen Wert annimmt, $\mathfrak{E} = \dfrac{M \log e}{\log \dfrac{r_c}{r_b}} \cdot \dfrac{1}{r}$.

Für Rohr V $r_c = 0{,}93$ cm, $r_b = 0{,}78$, woraus $\mathfrak{E}_{r_b} = 5{,}47\,.\,10^{11}$, $\mathfrak{E}_{r_c} = 4{,}58\,.\,10^{11}$, im Mittel

$$\mathfrak{E} = 5{,}03\,.\,10^{11}, \tag{17}$$

nahe gleich $M/d = 5{,}04 \cdot 10^{11}$. Aus (16) und (17)

$$\gamma_a = 8{,}85 \cdot 10^{18}$$

und mittels (15)

$$2\gamma_a\lambda_a = 1{,}52 \cdot 10^{16}. \tag{18}$$

Nach (14)

$$u_0^2 = v_a^2 = 1{,}14 \cdot 10^{14}, \tag{19}$$

d. i. $^1/_{133}$ von $2\gamma_a\lambda_a$. Wir vernachlässigen daher in (13) $u_0^2$ gegen $2\gamma\lambda$ und finden

$$u_a = \tfrac{1}{2}(v_a + \sqrt{2\gamma_a\lambda_a}) \qquad u_a' = \tfrac{1}{2}(-v_a + \sqrt{2\gamma_a\lambda_a}), \text{ im Mittel}$$

$$\bar{u}_a = \tfrac{1}{2}\sqrt{2\gamma_a\lambda_a} = 0{,}615 \cdot 10^8 \text{ cm/sec} \tag{20}$$

für $p = 50$ mm und Rohr V. Ebenso findet man

für Rohr I: $d = 0{,}1$ cm $\quad u_a = 0{,}644 \cdot 10^8$,

„ „ II: $d = 0{,}35$ cm $\quad u_a = 0{,}600 \cdot 10^8$.

Wir haben nur die beiden extremen Fälle betrachtet, in welchen $v_0$ dem Felde gleich oder entgegengerichtet ist. Für den Fall, daß $v_0$ die Richtung $(+z)$ senkrecht zur Feldrichtung $(+x)$ hat, ist $u = \gamma t$, $x = \frac{1}{2}\gamma t^2$, $z = v_0 t$, der Weg des Elektrons

$$s = \sqrt{x^2 + z^2} = \sqrt{\tfrac{1}{4}\gamma^2 t^4 + v_0^2 t^2}.$$

Indem man $s = \lambda$ setzt, findet man durch eine etwas längere, aber einfache Rechnung mit den auch im vorigen benutzten erlaubten Vernachlässigungen ebenfalls den Wert $u_a$ der Gleichung (20).

Für höhere Drucke wird $u_a$ etwas kleiner, da $\lambda$ dem Druck umgekehrt proportional ist, $\gamma$ aber nach (16) und § 5 langsamer wächst als $p$. So findet man, wie oben rechnend, für $p = 100$ mm $2\gamma_a\lambda_a = 1{,}07 \cdot 10^{16}$, immer noch 94 mal so groß als $v_0^2$, so daß die Vernachlässigung von $v_0^2$ in (13) immer noch erlaubt ist. Auf noch höhere Drucke wenden wir die Theorie nicht an, für kleinere Drucke als 50 mm wird $2\gamma_a\lambda_a$ größer, so daß die Vernachlässigung von $v_0^2$ a fortiori erlaubt ist.

8. Geschwindigkeit der Kationen. Für die Kationen ist $2\gamma_k\lambda_k = 2\gamma_a \cdot \lambda_a \cdot \frac{\gamma_k}{\gamma_a} \cdot \frac{\lambda_k}{\lambda_a}$. Es ist $\frac{\gamma_k}{\gamma_a} = \frac{m_a}{m_k} = \frac{1}{1849 \cdot 32}$ und nach (15) $\frac{\lambda}{\lambda_a} = \frac{1{,}52}{8{,}6}$, indem wir Masse und mittlere Weglänge der Kationen gleich denselben Werten wie für Sauerstoffmolekeln setzen. Daraus folgt

$$\sqrt{2\gamma_k\lambda_k} = \sqrt{2\gamma_a\lambda_a} \cdot 0{,}00173. \tag{21}$$

Die Geschwindigkeit der Kationen ist also viel kleiner als die der Elektronen.

9. Das Potential der Elektronen und Kationen nach Durchlaufen der mittleren Weglänge ist $V = \mathfrak{E} \cdot \lambda$. Für Rohr V ($d = 0{,}15$ cm) und 50 mm Druck hat man nach (15) und (17)

für Elektronen $V_a = 5030 \cdot 8{,}6 \cdot 10^{-4} = 4{,}33$ Volt,

für Kationen $V_k = 5030 \cdot 1{,}52 \cdot 10^{-4} = 0{,}76$ Volt.

Nach Versuchen über photochemische Ozonisierung [1]) liegt das Potential der Ionen, welches zur direkten Spaltung einer Sauerstoffmolekel erforderlich ist, zwischen den Werten von $\frac{h \cdot \nu \text{ (Joule)}}{e \text{ (Cb)}}$ für die Wellenlängen 0,207 und 0,253 $\mu$, d. h. zwischen, 5,96 und 4,88 Volt. Direkte Spaltung der Sauerstoffmolekel durch Elektronenstoß kann daher erst stattfinden, wenn die Elektronen freie Wege größer als die mittlere Weglänge durchlaufen haben. Dagegen kann ebenso wie bei der photochemischen Wirkung indirekte Spaltung bei kleineren Potentialen stattfinden, indem die durch Ionenstoß mit Energie beladene Sauerstoffmolekel mit einer anderen zusammenstößt.

10. Die Stärke des Leitungsstromes in Ampere ist

$$J_L = 2 r \pi \cdot l (u_a n_a + u_k n_k) \cdot e,$$

wo $e$ das Elementarquantum in Coulomb und $n$ die Zahl der Ionen im Kubikzentimeter bedeutet. Nach (21) kann $u_k$ gegen $u_a$, und wenn durchschnittlich $n_a = n_k$ angenommen wird, auch $u_k n_k$ gegen $u_a n_a$ vernachlässigt werden, so daß

$$J_L = 2 r \pi l u_a n_a e. \tag{22}$$

Die Stoßzahl in der Sekunde zwischen $r$ und $r + dr$ ist

$$S dr = 2 \pi r dr \cdot l \cdot \frac{u}{\lambda} \cdot n,$$

$$\frac{S dr}{J} = dr \cdot \frac{u \cdot n}{\lambda} \cdot \frac{1}{u_a n_a \cdot e}, \tag{23}$$

wo $u$ die mittlere Geschwindigkeit der Ionen. Es ist

$$\frac{u_k/\lambda_k}{u_a/\lambda_a} = 0{,}0017 \cdot 4\sqrt{2} = 0{,}0098,$$

die Stoßzahl der Kationen also sehr klein gegen die der Elektronen, und da nach § 9 das Potential der Kationen viel kleiner ist als das der Elektronen, so werden die Kationenstöße jedenfalls nicht wirksamer sein als die Elektronenstöße. Man darf daher die Kationenstöße für die Ozonisierung außer acht lassen und (23) auf die Elektronenstöße beschränken, für welche $u = u_a$, $n = n_a$. Damit wird

$$\frac{S dr}{J} = dr \cdot \frac{1}{\lambda e},$$

[1]) E. Warburg, Ber. d. Berl. Akad. 1914, S. 883, und 1916, S. 328.

die ganze Stoßzahl pro Coulomb des Leitungsstroms

$$Z = \frac{1}{\lambda_a \cdot e} \int_{r_b}^{r_c} dr = \frac{d}{\lambda_a} \cdot \frac{1}{e}$$

und da $e = 1{,}58 \cdot 10^{-19}$ Cb,

$$Z = 6{,}33 \cdot 10^{18} \cdot \frac{d}{\lambda_a} \cdot \tag{24}$$

Andererseits ist die Zahl der pro Coulomb des Leitungsstromes gespaltenen Sauerstoffmolekeln, die halb so groß ist als die Zahl der gebildeten Ozonmolekeln.

$$\mathfrak{A} = \tfrac{1}{2} \cdot A_L \cdot \tfrac{1}{48} \cdot \tfrac{1}{3600} \cdot 6{,}09 \cdot 10^{23} = A_L \cdot 1{,}77 \cdot 10^{18}, \tag{25}$$

$$\frac{\mathfrak{A}}{Z} = A_L \cdot \frac{\lambda_a}{d} \cdot 0{,}280. \tag{26}$$

Für $p = 50$ mm ist $\lambda_a = 8{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm, also

$$\frac{\mathfrak{A}}{Z} = 2{,}41 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{A_L}{d}$$

und nach § 5 für

| Rohr | $d$ (cm) | $A_L$ | $A_L/d$ | $\mathfrak{A}/Z$ |
|---|---|---|---|---|
| IV | 0,1 | 35 | 350 | 0,084 |
| V | 0,15 | 54 | 360 | 0,087 |
| II | 0,35 | 89 | 254 | 0,061 |

Demnach wirken 6 bis 9 Proz. aller Elektronenstöße ozonisierend.

Nach (24) ist die Zahl der Elektronenstöße 1. umgekehrt proportional mit $\lambda_a$, also proportional dem Druck, was der Tatsache entspricht, daß die Ozonisierung bei kleinen Drucken dem Druck proportional ist; 2. mit $d$ wachsend entsprechend der Tatsache, daß die Ozonisierung pro Coulomb Leitungsstrom mit $d$ wächst (§ 3 des vorigen Aufsatzes). Allein nach (24) ist $Z$ proportional mit $d$, während nach den Versuchen die Ozonisierung pro Coulomb Leitungsstrom nach § 5 a. E. zwischen $d = 1$ und 3,5 mm langsamer wächst als $d$. Da nicht einzusehen ist, weshalb die Prozentzahl der Elektronenstöße, die wirksam ist, von $d$ abhängen sollte, so zeigt sich hier eine Unstimmigkeit. Eine weitere Unstimmigkeit liegt darin, daß nach früheren Versuchen [1]) sehr hochfrequente Wechselströme nicht oder nur sehr schwach ozonisieren, wofür die obige Theorie keine Erklärung gibt.

[1]) ZS. f. techn. Phys. **4**, 459, 1923.

# Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz bei Quecksilberdampf[1]).

Von **H. A. Stuart** in Göttingen.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1925.)

**Es wird die Auslöschung der Quecksilberresonanz durch fremde Gase mittels der Methode der sekundären Resonanz untersucht. Die so an einer Reihe von Gasen erhaltenen Kurven werden diskutiert und es wird gezeigt, daß man hieraus Aussagen über den Stoßradius des angeregten Quecksilberatoms und die Ausbeute an Stößen zweiter Art machen kann. Zum Schluß werden Fehlerquellen, sowie ihr Einfluß auf die Genauigkeit des Resultats besprochen.**

Aus Versuchen von Wood[2]) ist bekannt, daß die Resonanzfluoreszenz des Quecksilbers durch Zusatz von Luft ausgelöscht wird. Ebenso hat Cario[3]) die Abnahme der Intensität der durch Elektronenstoß angeregten Emission der Resonanzlinie durch Zusatz von Neon-Heliumgemisch, sowie durch Argon beobachtet. Da man in Anlehnung an die Theorie von Klein und Rosseland[4]) diesen Effekt als Auslöschung durch Stoß zweiter Art deutet[5]), so ist es von Interesse, solche Versuche mit größerer Genauigkeit als bisher auszuführen und auf möglichst viel verschiedene Zusatzgase auszudehnen. Nach der genannten Theorie geht der Auslöschungsprozeß hierbei in folgender Weise vor sich. Ein angeregtes Atom erleidet, ehe es seine Energie ausgestrahlt hat, Zusammenstöße mit anderen Atomen oder Molekülen. Ein gewisser Prozentsatz dieser Zusammenstöße, der von der Natur und dem Anregungszustand des angeregten Atoms, sowie von der Art des mit ihm zusammenstoßenden Atoms abhängt, ergibt eine Umwandlung der sonst der Strahlung zugute kommenden Anregungsenergie in Wärmebewegung, die sich auf die beiden Stoßpartner unter Wahrung des Impulssatzes verteilt. Aus den gaskinetischen Stoßzahlen, sowie aus der natürlichen Lebensdauer des Anregungszustandes läßt sich der Prozentsatz an Stößen zweiter Art berechnen. Gerade bei Untersuchung der Resonanzfluoreszenz, bei der zwischen dem Anregungs- und Normalzustand keine weiteren Quantenzustände liegen, beschränken sich die möglichen Fälle nur auf Überführung

---

[1]) Auszug aus der Göttinger Dissertation.
[2]) Wood, Phys. ZS. **18**, 353, 1912.
[3]) G. Cario, ZS. f. Phys. **10**, 185, 1922.
[4]) C. Klein und S. Rosseland, ebenda **4**, 46, 1921.
[5]) J. Franck, ebenda **9**, 259, 1922.

in die Freiheitsgrade der Wärmebewegung oder Unwirksamkeit des Stoßes. Vorausgesetzt ist dabei, daß als Zusatzgase nur solche Gase gewählt werden, deren Anregungsenergie höher liegt als die im angeregtem Zustande zur Verfügung stehende[1]).

Die genannten älteren Versuche genügen nicht zur Lösung der Aufgabe, da keine ganz reinen Verhältnisse vorlagen. Bei Carios Resultaten besteht die Möglichkeit starker Beeinflussung der Stoßhäufigkeit der anregenden Elektronen durch das Zusatzgas, während Wood offensichtlich eine stark selbstumgekehrte und breite Linie zur Anregung der Fluoreszenz verwandte. In diesem Falle wird durch Gaszusatz nicht nur die Reemission durch Stöße zweiter Art geschwächt, sondern gleichzeitig durch Verbreiterung der Absorptionslinie die Energie der auffallenden Strahlung wesentlich besser ausgenutzt. Ob Auslöschung oder Erhöhung der Intensität der Fluoreszenz beobachtet wird, hängt davon ab, welche der beiden Wirkungen überwiegt. So erklärt es sich, daß Wood[2]) einen Anstieg der Intensität auf das Vierfache bei einem Zusatzdruck von 330 mm Helium beobachten konnte. Diese Überlagerungseffekte vermeidet man, wenn man zur Anregung eine möglichst schmale nicht selbstumgekehrte Linie nimmt. Es liegt nahe, die Resonanzlinie 2536 des Quecksilbers selbst zu nehmen, wie sie uns eine Quecksilberresonanzlampe nach Wood liefert. Die Struktur und Breite dieser Linie ist nach eingehenden Untersuchungen von Malinowsky[3]) gut bekannt. Die Linie ist ein feines Dublett, mit einer Breite der Komponenten von je etwa $2{,}3 \cdot 10^{-4}$ Å.-E. So gelangt man zur Methode der sekundären Resonanz, wobei es nur darauf ankommt, diese möglichst stark zu machen und alles Streulicht sowie schädliche Reflexionen zu vermeiden. Dies geschah mit folgender Versuchsanordnung[4]).

Das Licht einer wassergekühlten Quarzquecksilberlampe[5]) $L$ von Heraeus (vgl. Fig. 1) wurde durch zwei Quarzlinsen auf das Primärgefäß $R_1$, welches also die Resonanzlampe darstellte, geworfen. Das Resonanzlicht von $R_1$ gelangte durch zwei weitere Linsen auf das Sekundär-

---

[1]) Sonst erhalten wir die Erscheinung der sensibilisierten Fluoreszenz.

[2]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

[3]) Malinowsky, Ann. d. Phys. **44**, 935, 1914.

[4]) Die Ergebnisse dieser Arbeit wurden in einer Sitzung des Gauvereins Niedersachsen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Göttingen am 9. Februar dieses Jahres vorgetragen.

[5]) Die Lampe war ganz von Wasser umspült. Außerdem war noch ein schwaches Magnetfeld angebracht, um den Lichtbogen an die vordere Wandung zu drücken.

gefäß $R_2$, in das die Gase über Hg als Bodenkörper eingelassen wurden. Die sekundäre Resonanz wurde mittels einer weiteren Linse auf die photographische Platte $P$ geworfen. Um sich von den oft recht beträchtlichen Schwankungen der primären Resonanz frei zu machen, wurde ein Teil derselben durch eine kleine Quarzplatte $S$ direkt auf die Platte $P$ geworfen und gleichzeitig mit der sekundären Resonanz mitphotographiert. Als Resonanzgefäße dienten möglichst große Glasgefäße mit aufgekitteten Quarzfenstern. Bei der hier beschriebenen Anordnung gelangte nur 0,5 bis 1 Proz. falsches Licht auf die photographische Platte. Enthielt das Sekundärgefäß nur Hg-Dampf, so konnte die Intensität der sekundären Resonanz so gesteigert werden, daß sie mittels Uranglas bequem im verdunkelten Zimmer gesehen werden konnte. Beide Gefäße standen mit der Pumpe in Verbindung und enthielten Quecksilber als Bodenkörper.

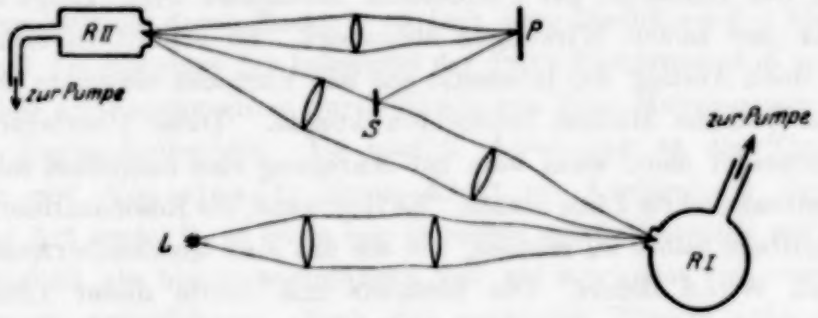



Fig. 1.

Beim Sekundärgefäß war die ganze Glaswandung mit einem Beschlag von Hg-Tröpfchen versehen, um nach Einlassen der Gase möglichst rasch wieder Sättigungsdruck zu haben. Ferner befanden sich beide Gefäße in magnetischen Feldern von etwa 20 Gauß, Feldrichtung parallel der Richtung des austretenden Strahles. Auf den Grund hierzu wird später noch eingegangen werden.

Sämtliche Messungen wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt, und zwar wurden auf eine Platte eine Reihe von Aufnahmen bei verschiedenen Drucken des Zusatzgases gemacht, meistens mit dem Drucke 0 beginnend. Die primäre Intensität wurde gleichzeitig mitphotographiert. Verwandt wurden die recht unempfindlichen Reproduktionsplatten von Sigurd mit einer Belichtungszeit von gewöhnlich zwei Minuten. Die Schwärzung wurde mittels eines Hartmann-Mikrophotometers, das von der Göttinger Sternwarte in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt war, ausgemessen. Zur Auswertung wurden auf jede Platte eine Reihe von Intensitätsmarken gedruckt, etwa im Verhältnis 100 : 70 : 44 : 26 usw. Die Marken wurden

durch Aufnahme der Linie 2536 gewonnen, die aus dem Lichte einer Quecksilberlampe durch Monochromator ausgeblendet wurde. Die Schwächung des Lichtes erfolgte durch Siebblenden, die mittels Thermosäule geeicht waren. Nun noch einige Worte über die verwandten Gase. Wasserstoff wurde durch Erhitzen von Palladium gewonnen, das vorher auf elektrolytischem Wege mit Wasserstoff beladen worden war. Sauerstoff wurde direkt aus der Bombe genommen [1]); Stickstoff wurde durch Erwärmung von Natriumazid im Hochvakuum gewonnen, das neben Kohlenmonoxyd sich bildende Kohlendioxyd wurde mittels flüssiger Luft eingefroren. Kohlen-

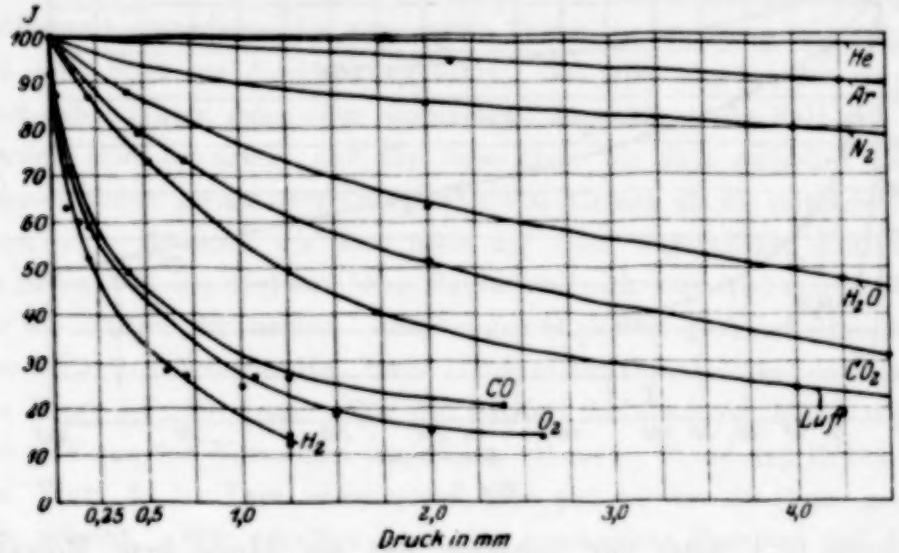



Fig. 2.

dioxyd wurde direkt aus der Stahlflasche genommen und mit flüssiger Luft eingefroren, um Verunreinigungen von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenmonoxyd abpumpen zu können. Die spektralrein von der chemischen Fabrik Griesheim-Elektron bezogenen Edelgase Helium und Argon wurden ohne weitere Reinigung verwandt.

Es wurden die Auslöschungskurven von insgesamt neun Gasen aufgenommen (vgl. die Fig. 2 und 3), in denen die Intensität als Funktion des Druckes des Zusatzgases aufgetragen ist. Man sieht, daß die Auslöschung für die einzelnen Gase ganz verschieden ist. Am stärksten löschen aus Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenmonoxyd. Hier ist bei weniger als 0,5 mm die Intensität bereits auf die Hälfte gesunken. Viel geringere Auslöschung zeigen Kohlendioxyd und Wasserdampf, noch weniger löschen

[1]) Bei einem sehr stark auslöschenden Gase wird ja eine kleine Verunreinigung gleich stark oder weniger auslöschender Gase den Verlauf der Kurve nicht beeinflussen.

Stickstoff und Argon aus. Bei Helium ist der Halbwertsdruck (Druck, bei dem die Intensität auf die Hälfte gesunken ist) von der Größenordnung einer Atmosphäre (vgl. auch Tabelle).

Aus den Kurven können wir nun berechnen, wie viele der Zusammenstöße, die ein angeregtes Quecksilberatom während der Lebensdauer seines Anregungszustandes mit den Molekülen des Fremdgases erleidet, wirkliche Stöße zweiter Art sind. Die Zahl der gaskinetischen Zusammen-

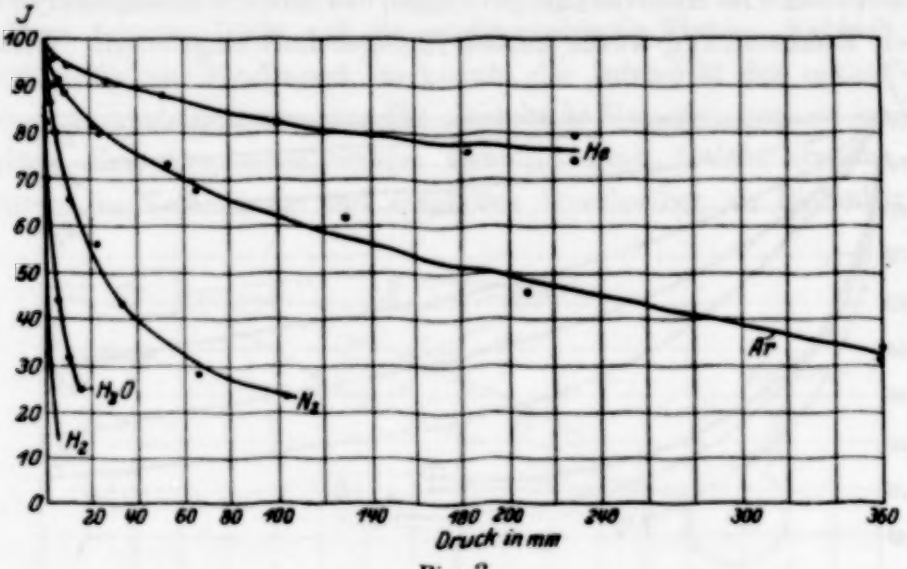



Fig. 3.

stöße ergibt sich unter der Annahme, daß die Atome bzw. Moleküle kugelförmig sind [1]), nach der kinetischen Gastheorie [2])

$$\nu = 2\sigma^2 \cdot n_1 \cdot \sqrt{2\pi R T \frac{m_1 + m}{m_1 \cdot m}},$$

wo $n_1$ die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter ist, $\sigma$ die Summe der Radien, $T$ die absolute Temperatur, $m$ und $m_1$ die Molekulargewichte des Quecksilbers bzw. des Fremdgases bedeuten.

Setzt man

$$n_1 = \frac{p \cdot N}{R \cdot T} \cdot 1333{,}3,$$

wo $p$ den Druck in Millimeter Hg-Säule und $N$ die Loschmidtsche Zahl bedeutet, so erhält man

$$\nu = \sigma^2 \cdot p \cdot 2666{,}6 \sqrt{\frac{2 \cdot \pi \cdot N}{k \cdot T}} \cdot \sqrt{\frac{m_1 + m}{m_1 \cdot m}}.$$

[1]) Die Stöße des Hg-Atoms mit anderen Hg-Atomen können wir hierbei vernachlässigen.

[2]) Siehe z. B. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie.

Das ergibt, für $N$, $k$ und $T$ die Zahlen $6{,}07 \cdot 10^{23}$, $1{,}37 \cdot 10^{-16}$ und 291 eingesetzt,

$$\nu = 2{,}608 \cdot 10^{22} \cdot \sigma^2 \cdot p \sqrt{\frac{m_1 + m}{m_1 \cdot m}}$$

oder die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen

$$\tau = \frac{1}{\nu} = \frac{3{,}835 \cdot 10^{-23}}{\sigma^2 \cdot p} \cdot \sqrt{\frac{m_1 \cdot m}{m_1 + m}}.$$

Aus Überlegungen von Stern und Volmer[1]) ergibt sich, daß für den Halbwertsdruck die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen gleich der mittleren Lebensdauer des angeregten Zustandes ist, wenn wir annehmen, daß jeder Stoß zur Auslöschung führt. Das wird nun bei den stark auslöschenden Gasen ganz oder wenigstens angenähert der Fall sein. Wir werden also erwarten, daß für diese Gase die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen gleich oder vielleicht etwas kleiner als die mittlere Lebensdauer ist. Rechnen wir nun nach der oben angegebenen Formel etwa für Sauerstoff die Stoßzeit beim Halbwertsdruck von 0,35 mm aus, wobei wir als Radien der beiden Gase die gewöhnlichen gaskinetischen Radien, also $1{,}75 \cdot 10^{-8}$ cm für Hg, $1{,}45 \cdot 10^{-8}$ cm für $O_2$ einsetzen, so finden wir den Wert $5{,}7 \cdot 10^{-7}$ sec. Für die mittlere Lebensdauer haben wir aber, wie sich aus den Versuchen von Wien, Hanle, Wood und Ellet ergibt, den Wert $1 \cdot 10^{-7}$ sec einzusetzen, der auf 10 bis 20 Proz. genau zu sein scheint. Wir erhalten dann das unmögliche Resultat, daß die Zeit zwischen zwei Zusammenstößen viel größer sein müßte als die mittlere Lebensdauer, mit anderen Worten, die so errechnete Zahl der gaskinetischen Stöße reicht nicht aus, um den beobachteten Intensitätsabfall auf die Hälfte zu erklären. Wir sehen uns daher zur Annahme gezwungen, daß der Radius des angeregten Hg-Atoms wesentlich größer ist als der des normalen Atoms, wie das in analogen Fällen[2]) sich schon verschiedentlich ergeben hat.

Wir legen daher umgekehrt die Annahme zugrunde, daß beim $O_2$ jeder Zusammenstoß zur Auslöschung führt und finden dann, daß für das angeregte Hg-Atom der 3,4fache Radius einzusetzen ist. Diese Tatsache nimmt nicht wunder, da die $2\,p_2$-Bahn des Hg-Atoms eine beträchtliche Ausdehnung zeigt; es hat aber keinen Zweck, die an sich annähernd bekannte Bahnfläche für die Berechnung zugrunde zu legen, da der Zusammen-

---

[1]) Stern und Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.

[2]) Vgl. Füchtbauers Untersuchungen an Cs- und Na-Dampf, Phys. ZS. **14**, 1164, 1913, sowie die Überlegungen von Stern und Volmer, ebenda **20**, 183, 1919.

hang zwischen Stoßradius und Bahnfläche sich nicht in einfacher Weise übersehen läßt.

| Gas | Halbwertsdruck mm | Stoßzeit beim Halbwertsdruck | Ausbeute Proz. |
|---|---|---|---|
| $H_2$ . . . . . | 0,2 | $7 \cdot 10^{-8}$ | 70 |
| $O_2$ . . . . . | 0,35 | $1 \cdot 10^{-7}$ | 100 |
| CO . . . . . | 0,4 | $8 \cdot 10^{-8}$ | 80 |
| $CO_2$ . . . . . | 2,0 | $2 \cdot 10^{-8}$ | 20 |
| $H_2O$ . . . . . | 4,0 | $1 \cdot 10^{-8}$ | 10 |
| $N_2$ . . . . . | 30[1]) | $1{,}3 \cdot 10^{-9}$ | 1,3 |
| Ar . . . . . | 240 | $2 \cdot 10^{-10}$ | 0,2 |
| He . . . . . | (760) | $3 \cdot 10^{-11}$ | 0,03 |
| Luft . . . . . | 1,2 | — | — |

Wenn unsere Annahme, daß jeder Zusammenstoß auslöscht, richtig ist, so darf kein Zusatzgas vorhanden sein, das bei Einsetzung des 3,4fachen Radius für das angeregte Hg-Atom und des normalen Radius für das Zusatzgas stärker auslöscht als Sauerstoff, dagegen sollten wir erwarten, daß sich weitere Gase finden, die bei dieser Berechnungsweise innerhalb der Genauigkeit der gaskinetischen Daten ebenfalls eine Ausbeute an Stößen zweiter Art von 100 Proz. ergeben. Das ist nun in der Tat sehr angenähert der Fall, denn wir finden, wenn wir den oben berechneten Radius für das Hg-Atom beibehalten, Ausbeuten an Stößen zweiter Art von 80 Proz. bei Kohlenmonoxyd und 70 Proz. bei Wasserstoff. Diese Werte weichen zwar von dem Werte 100 Proz. mehr ab, als der Genauigkeit der Messung entspricht, aber nicht mehr, als nach der Genauigkeit, mit der die gaskinetischen Stoßradien bekannt sind, erwartet werden kann. Es bleibt daher fürs erste offen, ob die Abweichungen von 100 Proz. reell sind, oder ob sich hier vielleicht noch andere Effekte verbergen, bei denen man vielleicht auch an gegenseitige Beeinflussung der Moleküle denken kann, die nicht nur auf den Stoßakt selbst begrenzt sind.

Halten wir an dem etwa dreifachen Radius fest und berechnen nun für die anderen Gase die mittlere Zeit zwischen zwei Zusammenstößen, so finden wir die in der Tabelle aufgeführten Werte und können daraus die Ausbeute an Stößen zweiter Art entnehmen. Die Rechnung geschieht in der gleichen Weise wie bei den stark auslöschenden Gasen, d. h. man rechnet so, als ob für den Ausstrahlungsprozeß die nicht auslöschenden Stöße als nicht vorhanden gelten. Findet man z. B. beim $CO_2$

[1]) Bei $N_2$, Ar und He ist die Polarisation berücksichtigt.

als Zeit zwischen zwei Zusammenstößen den Wert $2 \cdot 10^{-8}$, so deuten wir dies so, daß immer nur der fünfte Stoß zur Auslöschung führt, indem dann die Zeit zwischen zwei auslöschenden Stößen gleich $5 \cdot 2 \cdot 10^{-8} = 1 \cdot 10^{-7}$ gleich der mittleren Lebensdauer wird. Diese Rechnung kann nicht streng richtig sein, da z. B. Versuche über die Polarisation der Resonanzstrahlung von Wood[1]) und Hanle[2]) zeigen, daß durch Zusammenstöße mit Edelgasen eine Depolarisation eintritt. Dieser Einfluß wird weiter unten besprochen werden.

Zunächst soll zur Vervollständigung der experimentellen Ergebnisse erwähnt werden, daß auch Luft als Zusatzgas untersucht wurde. Es zeigt sich, daß man innerhalb der Versuchsfehler den Halbwertsdruck dieses Gemisches aus der Ausbeute an Stößen zweiter Art der Komponenten berechnen konnte. Es ergab sich ein Halbwertsdruck von 1,2 mm, während nach der Rechnung sich 1,3 ergeben sollte. Die Differenz dieser Zahlen liegt durchaus innerhalb der Beobachtungsfehler. Leider genügt jedoch dieses Resultat nicht, um auf eine sichere Gültigkeit des einfachen Additionsgesetzes zu schließen, da der Sauerstoff eine etwa 50mal größere Ausbeute an Stößen zweiter Art als der Stickstoff zeigt.

Zum Schluß haben wir uns mit zwei Effekten auseinanderzusetzen, die prinzipielle Fehler der Ergebnisse verursachen könnten, wenn sie nicht genügend berücksichtigt werden[3]). Der erste Effekt besteht in der Druckverbreiterung der Absorptionslinie im Sekundärgefäß durch zugesetzte Gase. Durch ihn kann, da die Breite der anregenden Linie vorgegeben ist, nun umgekehrt, wie in den älteren Arbeiten, die von den Gasatomen absorbierte Energie abnehmen und dadurch die Kurve steiler abfallen, d. h. die Ausbeute an Stößen zweiter Art scheinbar zu groß ausfallen. Da das Gefäß, in dem die sekundäre Resonanz angeregt wurde, sehr tief war und der Absorptionskoeffizient von Hg bei Zimmertemperatur sehr groß ist, so war es zwar unmöglich, daß die auffallende Strahlung, selbst bei stärkerer Verbreiterung der Absorptionslinie, das Resonanzgefäß ganz durchsetzen konnte, aber es konnte die Eindringtiefe der Strahlung sich ändern und dadurch die Helligkeit des beobachteten Fluoreszenzlichtes mit wachsendem Drucke aus geometrischen Gründen abnehmen.

Um die Größe dieser möglichen Fehlerquelle festzustellen, wurden Versuche mit einem Absorptionsgefäße gemacht, dessen Tiefe etwa der Tiefe

---

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

[2]) Hanle, ZS. f. Phys. **30**, 93, 1924.

[3]) Die daraus folgenden Korrekturen sind in der Tabelle, aber nicht in den Figuren, bereits angebracht.

des Bereiches des Fluoreszenzkegels entsprach, der für die Abbildung auf die photographische Platte in Frage kam (etwa 0,5 cm). Es zeigte sich, daß bis zu Drucken von 50 mm Luft oder Wasserstoff die Absorption um höchstens 10 bis 15 Proz. verkleinert wurde. Ebenso zeigt die Heliumkurve, daß bei einem Drucke von 100 mm nach Anbringung einer Korrektur von 10 Proz., die durch Depolarisationseinflüsse, wie weiter unten besprochen wird, bedingt ist, die Absorption sich um höchstens 10 Proz. verringert hat. Dabei ist die Annahme gemacht, daß bei diesem Drucke praktisch kein auslöschender Stoß vorhanden ist. Sollten aber doch schon wirksame Stöße vorhanden sein, so würde die Druckveränderung der Absorption natürlich noch geringer sein. Hieraus folgt, daß für die stark auslöschenden Gase mit einem Halbwertsdruck von der Größenordnung eines Millimeters kein Fehler durch die Druckverbreiterung entstehen kann. Bei den schwach auslöschenden Edelgasen und Stickstoff könnte im Prinzip natürlich durch Druckverbreiterung ein Fehler hereinkommen, er kann aber lediglich in dem Sinne wirken, daß die zum Teil extrapolierten Werte für den Halbwertsdruck nicht ganz genau sind.

Die zweite Fehlerquelle hängt mit der schon oben erwähnten depolarisierenden Wirkung von Zusammenstößen auf polarisierte Fluoreszenz zusammen. Wenn das anregende Licht linear polarisiert ist, wird, falls kein Magnetfeld angewandt wird, auch das Resonanzlicht stark polarisiert sein, solange kein Gas zugesetzt wird. Bei Gaszusatz kann dann mit der Polarisation, wie eine leichte Rechnung zeigt, je nach der Orientierung des Strahlenganges eine Intensitätsänderung bis zu 30 Proz. verknüpft sein. Um diese Effekte tunlichst zu vermeiden, waren in unserem Falle Lichtquelle (primäres Resonanzgefäß) sowie das Sekundärgefäß in ein Magnetfeld von etwa 20 Gauß gebracht, dessen Richtung mit der Richtung des austretenden Strahles zusammenfiel. In diesem Falle besteht das vom Sekundärgefäß ausgehende Licht, wenn kein Gaszusatz vorhanden ist, aus links und rechts zirkular polarisiertem Lichte. Bei Depolarisation sinkt die Intensität der beiden $\sigma$-Komponenten in der Beobachtungsrichtung, dafür gelangt aber jetzt die $\pi$-Komponente etwas zur Ausstrahlung. Die Rechnung ergibt eine Gesamtänderung, und zwar eine Abnahme der Intensität um etwa 10 Proz. Depolarisation tritt, wie Wood[1]) gezeigt hat, erst bei Drucken von 2 bis 10 mm ein. Daher kann dieser Einfluß wiederum nur bei den schwach auslöschenden Edelgasen und etwa noch beim Stickstoff in Frage kommen. Da die Depolarisation

[1]) Wood, Phil. Mag. **44**, 1107, 1922.

schon bei 10 mm Druck eines Edelgases vollkommen ist, so kann der Einfluß nur darin bestehen, daß die Kurve anfänglich steiler abfällt, als es ohne die Einwirkung der Depolarisation der Fall wäre. In der Tat macht sich dieser Einfluß bei Helium und Argon bemerkbar, wo der steilere Abfall am Beginn der Kurve deutlich nachzuweisen ist. Bei Berechnung des Halbwertsdruckes ließ sich dieser Fehler berücksichtigen.

Interessant ist, daß ein Vergleich der in dieser Arbeit gewonnenen Resultate mit denjenigen, die in einer parallel gehenden Arbeit in diesem Institut Mankopf[1]) über die Auslöschung der *D*-Linienresonanz durch Zusatzgas erhalten hat, lehrt, daß keine einfache Beziehung zwischen der auslöschenden Wirkung der Gase und ihrem Dipolcharakter, Elektronenaffinität usw. nachzuweisen ist. So löscht in unserem Falle der elektropositive Wasserstoff viel stärker aus als das Dipolgas Wasserdampf mit seiner großen Elektronenaffinität. Stickstoff löscht die Hg-Resonanz verhältnismäßig wenig, die *D*-Linienresonanz sehr stark aus. Nehmen wir noch hinzu, was aus Resultaten von Donath[2]) und einer gleichzeitig erschienenen Arbeit von Wood[3]) zu schließen ist, daß die verschiedenen Terme desselben Elementes gegen Zusammenstöße ganz verschieden empfindlich sind, so sieht man, daß eine einfache Gesetzmäßigkeit sich nicht ohne weiteres angeben läßt. Vielleicht mag, ohne daß man hierfür direkte Anhaltspunkte beibringen kann, eine Kommensurabilität irgendwelcher Molekül- oder Elektronenschwingung der zusammenstoßenden Gebilde, wie schon früher einmal vermutet wurde[4]), für das Zustandekommen der Stöße zweiter Art besonders günstig sein.

## Zusammenfassung.

Es werden für eine Reihe von Gasen die Auslöschungskurven aufgenommen, wobei die Versuchsanordnung so gewählt ist, daß die störenden Einflüsse der Druckverbreiterung und der Depolarisation übersehen werden können.

Die Kurven ergeben, daß wir für den Stoßradius des angeregten Hg-Atoms den ungefähr dreifachen Wert des gaskinetischen Radius einzusetzen haben.

---

[1]) Die Arbeit von H. Mankopf wird binnen kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlicht werden.

[2]) Donath, ZS. f. Phys. **29**, 345, 1924.

[3]) Wood, Proc. of R. Soc. **106**, 679, 1924.

[4]) Cario, l. c.

Ferner können wir aus den Kurven die Ausbeute an Stößen zweiter Art für die verschiedenen Zusatzgase berechnen, wobei wir Ausbeuten von 100 Proz. bei $O_2$, $H_2$ und CO bis herab zu etwa 0,03 Proz. für He erhalten.

Vorliegende Arbeit wurde im zweiten Physikalischen Institut auf Anregung von Herrn Prof. Franck ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen möchte.

Ein Teil der benutzten Apparate war mit Mitteln beschafft, welche der Elektrophysik-Ausschuß zur Verfügung gestellt hatte. Wir möchten ihm hierfür auch an dieser Stelle unseren besonderen Dank aussprechen.

Göttingen, II. Phys. Inst. d. Universität, Februar 1925.

# Über den Durchschlag fester Isolatoren.

Von **Lydia Inge, N. Semenoff** und **Alexander Walther** in Leningrad.

Mit zwölf Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1925.)

**Die von Wagner vorgeschlagene und von Rogowski und Kármán weiterentwickelte Wärmetheorie des Durchschlags wird diskutiert. Es wird gezeigt, daß die von der Theorie geforderte Abhängigkeit von der Temperatur und der Dicke des Isolators für Steinsalz bei hohen Temperaturen tatsächlich erfüllt wird. Es werden die absoluten Werte der Durchschlagspannungen berechnet, die sich von der richtigen Größenordnung erweisen. Es wird ferner bezweifelt, daß der Durchschlag bei Zimmertemperaturen nach der reinen Wärmetheorie vor sich geht und auf die Möglichkeit einer kombinierten Isolations-Wärmetheorie hingewiesen.**

§ 1. Wagners Theorie[1]). Der Isolator befinde sich zwischen den Elektroden $A$ und $B$, zwischen denen eine Spannungsdifferenz von $V$ Volt angelegt ist (Fig. 1). Der Isolator ist in der Regel nicht durchaus homogen, sondern weist an einigen Stellen eine erhöhte Leitfähigkeit auf. An diesen Stellen ist bei angelegter Spannung die Stromdichte am größten. Es sei $C$ eine solche Inhomogenität, die wir zylindrisch auffassen wollen — ein Faden, wie ihn Wagner nennt. In diesem Faden wird sich die Wärmemenge $\frac{0{,}24\, V^2 \sigma S}{l}$ ausscheiden, wo $\sigma$ die Leitfähigkeit des Materials, $S$ die Schnittfläche des Fadens und $l$ die Dicke des Isolators ist. Die nach den Seiten vom Faden abgeleitete Wärmemenge kann man zu $\beta(T - T_0)$ annehmen, wo $T$ die Temperatur des Fadens (der ganzen Länge nach konstant genommen) und $T_0$ die Anfangstemperatur ist.

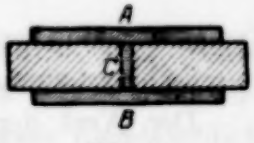


Fig. 1.

In der Fig. 2 geben die Kurven 1 bis 3 die Abhängigkeit der im Faden ausgeschiedenen Wärmemenge $Q_1 = \frac{0{,}24\, V^2 \sigma S}{l}$ von der Temperatur wieder. Die Kurve muß offenbar denselben Temperaturgang haben wie die Leitfähigkeit $\sigma$, da in $Q_1$ außer $\sigma$ alle übrigen Größen von der Temperatur unabhängig sind. Der Temperaturgang der Wärmeabgabe des Fadens $Q_2 = \beta(T - T_0)l$ wird durch die Gerade 4 dargestellt. Bei einer bestimmten Temperatur $T'_m$ im Punkte $A$ wird $Q_1 = Q_2$. Das ist eine Gleichgewichtslage. Die Temperatur des Fadens wird bis zu $T'_m$ anwachsen und weiter konstant bei ihr bleiben. Erhöhen wir die

[1]) Berl. Sitzungsber. 1922.

Spannungsdifferenz dermaßen, daß wir zu der Kurve 3 übergehen, die gänzlich über der Geraden liegt, so wird immer $Q_1 > Q_2$ sein. Es ist überhaupt kein Temperaturgleichgewicht möglich, und die Temperatur des Fadens wird bis zur Unendlichkeit anwachsen. Dabei schmilzt der Faden und der Isolator wird durchgeschlagen. Es existiert eine solche Kurve (2), die die Gerade 4 nur in einem Punkt berührt. Die ihr entsprechende Spannungsdifferenz $V_m$ ist die höchste, bei der noch ein

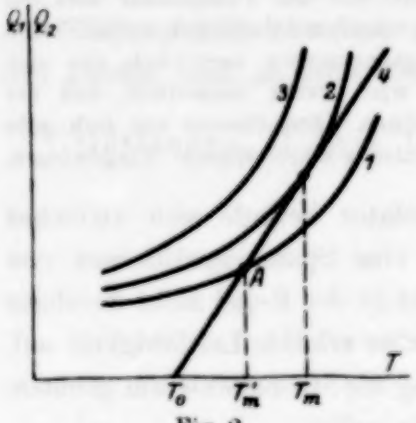


Fig. 2.

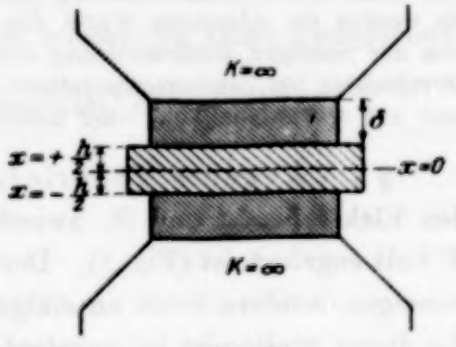


Fig. 3.

Temperaturgleichgewicht vorhanden sein kann. Sie wird also mit der Durchschlagspannung identisch sein.

Der Wert der Durchschlagsspannung $V_m$ kann folgendermaßen berechnet werden:

Damit die Gerade 4 die Kurve berührt, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden:

$$V_m^2 \sigma_m = k(T_m - T_0) l^2, \tag{1}$$

$$V_m^2 \left(\frac{d\sigma}{dT}\right)_m = k l^2. \tag{2}$$

Falls $\sigma = \sigma_0 e^{bT}$ ist, geben diese beiden Gleichungen:

$$V_m^2 = \frac{k}{b \sigma_0 e} e^{-bT_0} l^2$$

oder

$$V_m = \sqrt{\frac{k \varrho_0}{be}} e^{-\frac{b}{2} T_0} l. \tag{3}$$

Aus der Formel (3) können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Durchschlagspannung ist der Dicke des Isolators proportional.

2. Die Abhängigkeit des Quadrates der Durchschlagspannung von der Temperatur ist dieselbe wie die des Widerstandes im Falle von $\varrho = \varrho_0 e^{-bT}$.

Die Theorie von Wagner weist uns zweifellos den richtigen Weg. Sie hat aber in dieser Form noch einige Nachteile.

1. Weicht der Isolator in seinen inhomogenen Teilen bedeutend von den übrigen Teilen ab, so daß die Leitfähigkeit hier mehreremal größer ist, so muß die Durchschlagspannung in weitem Maße von der Größe und den Abmessungen der Inhomogenität abhängen und überhaupt keine bestimmte Materialkonstante sein.

2. Beträgt umgekehrt der Unterschied der Leitfähigkeiten in den verschiedenen Teilen des Isolators bloß einige Prozente, so darf man die Wärmeabgabe nicht mehr gleich $\beta(T - T_0)$ setzen, da nicht nur der Faden, sondern auch die ihn umgebenden Teile des Isolators durch den Strom beinahe ebenso erwärmt werden, und ihre Temperatur nicht mehr gleich $T_0$ ist.

3. Für die meisten Isolatoren bekommt man für die Zeit, die erforderlich ist, um den Faden zu zerschmelzen, selbst ohne Berücksichtigung der Wärmeabgabe ($\beta = 0$) absurd große Werte.

4. Die absoluten Werte der Durchschlagspannungen können nicht berechnet werden, da $\beta$ unbestimmt bleibt.

§ 2. Die Theorie von Rogowski und Kármán[1]). Nach dieser Theorie wird der Isolator als homogen vorausgesetzt. Der Strom erwärmt ihn in allen seinen Teilen. Da die Wärmeabgabe hauptsächlich nach den Elektroden zu geschieht, so hat in der Schnittfläche $x = 0$ (Fig. 3) die Temperatur des Isolators ihren maximalen Wert. Ebenso wie in der Theorie von Wagner geschieht hier der Durchschlag bei einem solchen $V_m$, bei dem kein Temperaturgleichgewicht (Stromwärme = Wärmeabgabe nach den Elektroden) mehr möglich ist.

Im Herbst 1924, als uns die Arbeiten von Rogowski und Kármán noch unbekannt waren, hat einer von uns zusammen mit V. Fock das Problem des Durchschlags unter den oben gegebenen Bedingungen zu lösen gesucht. Die Resultate fallen mit den von Kármán erhaltenen gänzlich zusammen. Der einzige Unterschied besteht darin, daß wir die äußere Fläche der Elektroden nicht durch Strahlung gekühlt dachten, sondern durch Wärmeabgabe an eine bedeutende, anliegende Metallmasse von sehr großer Wärmeleitfähigkeit. Da dieser Fall den Bedingungen entspricht, bei denen wir unsere experimentellen Messungen vornahmen, wollen wir ihn nun ausführlicher besprechen.

---

[1]) Arch. f. Elektrot. **13**, 153, 1924.

**Problemstellung.** Der Isolator habe die Form einer Platte von so großer Seitenfläche, daß sie als unendlich betrachtet werden kann. Es sei $h$ die Dicke der Platte, $k$ die Wärmeleitfähigkeit des Isolators (Fig. 3). Die Temperatur im Isolator muß dann der Gleichung

$$k \frac{d^2 T}{dx^2} + 0{,}24\, i^2 \varrho(T) = 0 \tag{4}$$

genügen, wo

$$i = \frac{V}{\int_{-h/2}^{+h/2} \varrho\, dx} \tag{5}$$

ist.

1. Es sei der Wärmekoeffizient der Elektroden $k_1 = \infty$ und ihre Wärmekapazität so groß, daß sie sich beim Durchschlag nicht erwärmen. Dann haben wir als Grenzbedingungen $T_{h/2} = T_{-h/2} = T_0$.

Gleichung (4) hat eine reelle Lösung nicht für beliebige Werte von $V$, sondern nur bis zu einem bestimmten maximalen Wert $V_m$. Wenn $V > V_m$ ist, ist kein Wärmegleichgewicht mehr möglich. Falls $\varrho(T) = \varrho_0 e^{-bT}$ ist, bekommt man

$$V_m = \sqrt{\frac{33{,}6\, k \varrho}{b}}. \tag{6}$$

Da aber bei diesem maximalen Wert $V_m$ die Temperatur in der Mitte des Isolators ($x = 0$) unendlich groß wird, ist diese Problemstellung noch mangelhaft. Wir weisen darauf hin, daß nach dieser Theorie die Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators unabhängig ist.

2. Die Elektroden, zwei Metallplatten von der Dicke $\delta$ und einer Leitfähigkeit $k_1$ (s. Fig. 3) sind weiter an massive Metallblöcke angeschweißt, deren Wärmeleitfähigkeit als unendlich angenommen werden kann. Außer der Gleichung (4) haben wir dann noch für jede Elektrode die Gleichung

$$k_1 \frac{d^2 T}{dx^2} = 0, \tag{7}$$

sowie die Grenzbedingungen

$$\left.\begin{aligned} T_{h/2+a} &= T_{-h/2-a} = T_0, \\ k\left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=h/2} &= k_1 \left(\frac{dT}{dx}\right)_{x=h/2}. \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Auch in diesem Falle wird das Wärmegleichgewicht für einen bestimmten Wert von $V_m$ unmöglich. Wenn sich der Widerstand des

Isolators mit der Temperatur nach dem Gesetz $\varrho = \varrho_0 e^{-bT}$ ändert, so bekommt man für den maximalen Wert von $V$:

$$V'_m = \sqrt{\frac{33{,}6\, k \varrho}{b}}\, e^{-1/2 f(a)} = V_m e^{-1/2 f(a)}, \qquad (9)$$

wo $a = \dfrac{2\,k\delta}{k_1 h}$ und $f$ eine Funktion ist, die sich als Lösung einer transzendenten Gleichung berechnen läßt [1]).

Die aus der Formel (7) folgende Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators bei konstanter Dicke der Elektroden ist aus den Kurven der Fig. 4 ersichtlich. In ihr sind längs der Ordinatenachse die Werte von $V'_m/V_m$, längs der Abszissenachse die Dicke des Isolators, eine $1/a$ proportionale Größe aufgetragen. Es sind drei Kurven für verschiedene Werte des Proportionalitätsfaktors $c$ aufgetragen, die ungefähr den Bedingungen entsprechen, unter denen die weitere experimentelle Untersuchung durchgeführt wurde.

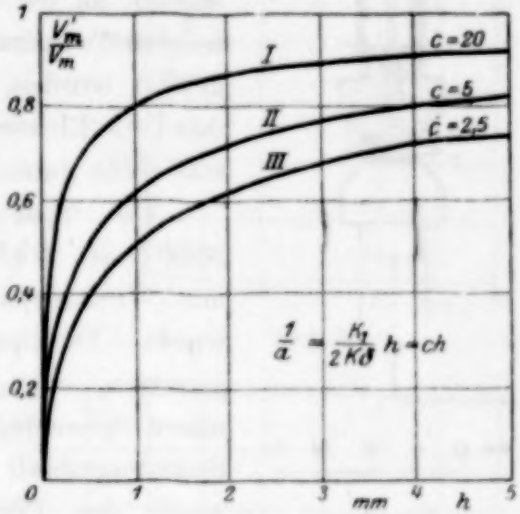


Fig. 4.

§ 3. Methodik der Messungen. Es war leicht einzusehen, daß für die Untersuchung des Wärmedurchschlags die hohen Temperaturen viel geeigneter sind als die Zimmertemperaturen. Man konnte dort mit großen Strömen und kleinen Spannungen operieren. Das letztere war besonders wichtig, weil man sich dadurch von den störenden Hochspannungseffekten (Glimmlicht, dielektrische Verluste usw.) befreite, die oft der Gang des Durchschlags verzehrten. Als Isolator wurde von uns Steinsalz genommen, das einerseits schwer schmelzbar ist, andererseits bis zum Schmelzpunkt genügend homogen bleibt. Die Messungen wurden in dem Temperaturbereich von 450 bis 700° C ausgeführt. Das Steinsalz wurde in Platten von 0,3 bis 5 mm Dicke längs den Spaltflächen gespalten und zwischen zwei Elektroden von der in der Fig. 5 gegebenen

[1]) Das Lösen dieser Gleichung ist dem Lösen des Gleichungssystems (7) von Kármán, l. c., gleichbedeutend. Die Funktion $e^{-1/2 f(a)}$ fällt bis auf einen konstanten Faktor mit der Funktion $g(1/a)$ zusammen.

Form gelegt. Diese Elektroden entsprechen gerade den Bedingungen, bei denen die Durchschlagspannung im vorigen Paragraphen berechnet wurde. Unmittelbar an der Salzplatte $S$ liegen die 2 mm dicken Nickelplatten $a$. Die Nickelplatten sind an massive Kupferblöcke $b$ angelötet, die auf Glasröhren $c$ montiert sind. Das Ganze wurde in einen Ofen gesteckt. Die Temperatur wurde mittels des Thermoelements $d$ gemessen, das die Nickelplatte von innen berührte. Die Genauigkeit der Temperaturmessung war 3 bis 4°. Die Kontaktfläche zwischen der Salzplatte und der Nickelelektrode betrug etwa 1 $cm^2$. Die Elektroden wurden an die Salzplatte fest angedrückt, und da bei den Temperaturen, bei denen die Messungen ausgeführt wurden, das Salz schon plastisch ist, wurden dabei die Elektroden in das Salz etwas eingedrückt, was einen guten Kontakt lieferte [1]).

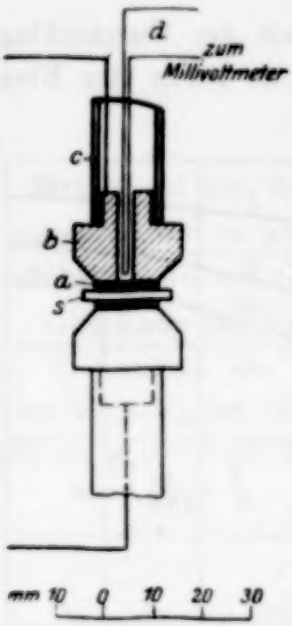


Fig. 5.

Die Spannung wurde einem sektionierten 3000 Volt, 6 kW-Transformator entnommen, der mit Wechselspannung von 50 Perioden gespeist wurde. Die Spannung wurde entweder unmittelbar gemessen, oder bei höheren Werten aus der primären Spannung berechnet. Um einen bedeutenden Spannungsabfall vor dem Durchschlag zu vermeiden, wurde der Transformator mit einem konstanten Widerstand belastet.

Die Beobachtungen wurden folgendermaßen ausgeführt: Nachdem sich die Temperatur eingestellt hatte, wurde die Spannung angelegt und innerhalb 3 bis 5 Sekunden [2]) bis zum gewünschten Wert erhöht. Wenn nun innerhalb 30 Sekunden der Durchschlag nicht stattfand, so wurde die Spannung abgelegt und darauf nach 1 bis 2 Minuten, wenn sich die Temperatur eingestellt hatte, eine neue, höhere Spannung angelegt. Der Wert der Spannung, bei dem der Durchschlag geschah, wurde als Durchschlagspannung angenommen. Es wurde eine Exposition von 30 Sekunden gewählt, weil sich in diesem Zeitraum die Elektroden noch unbedeutend erwärmten (2 bis 4°), bei längerer Exposition aber die Erwärmung so

[1]) Wir haben versucht, die Salzplatten zu platinieren, mit ihnen aber noch keine entschiedenen Resultate bekommen. Sie weisen eher eine etwas erniedrigte Durchschlagspannung auf.

[2]) Die Schnelligkeit der Einstellung hatte bei diesen Temperaturen und Spannungen keinen Einfluß auf den Wert der Durchschlagspannung.

groß werden konnte, daß die Anfangsbedingungen keineswegs mehr erfüllt wurden. Eine kleinere Exposition wäre auch ungünstig, weil dann die Durchschlagspannungen schnell wachsen würden, und man in die theoretischen Betrachtungen noch den Einfluß der Dauer der Exposition einführen müßte. Aus der Fig. 6, die den Einfluß der Dauer der Exposition

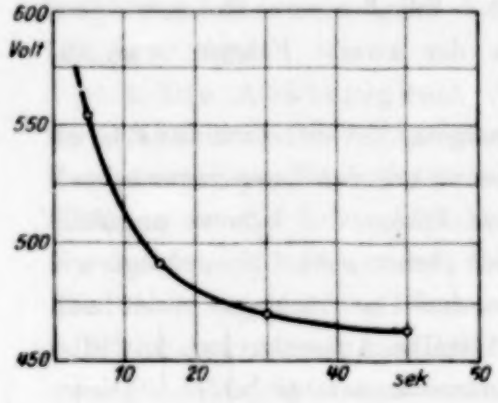



Fig. 6.

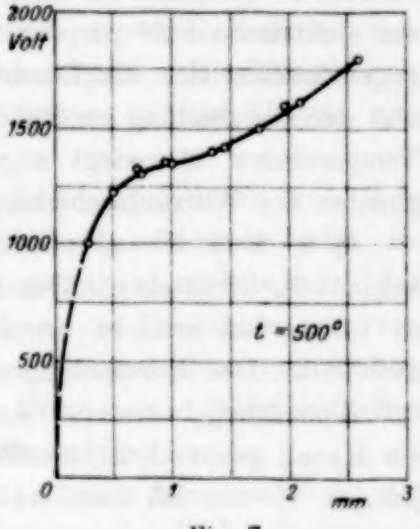



Fig. 7.

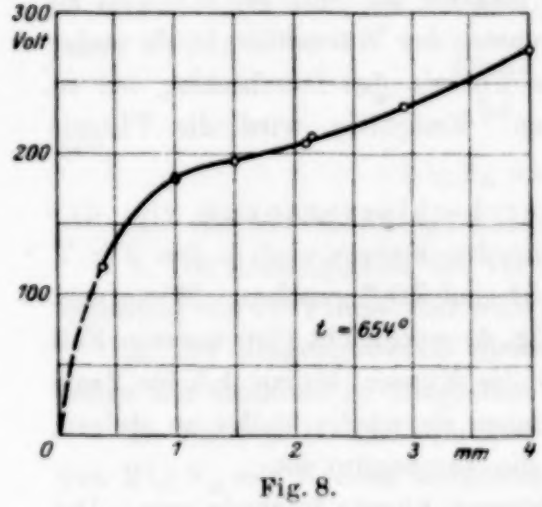



Fig. 8.

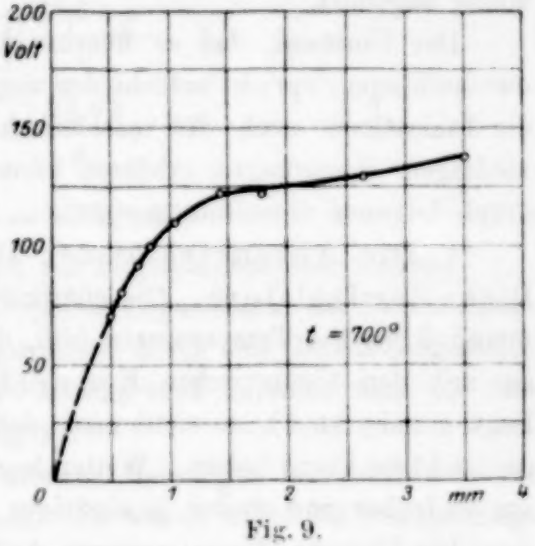



Fig. 9.

auf die Durchschlagspannung für Steinsalz bei 500° darstellt, ist ersichtlich, daß bei 30 cm die Kurve schon beinahe wagerecht geht, die Durchschlagspannung folglich von der Exposition unabhängig wird.

Die von uns erhaltenen Werte müssen als Mittelwerte angenommen werden, da die einzelnen Beobachtungen voneinander bis auf 10 Proz. abweichen. Ob diese Diskrepanz für den Vorgang selbst charakteristisch

ist oder die Methodik unserer Messungen in irgend einer Hinsicht noch weiter verbessert werden muß, darüber können wir gleich nichts Gewisses sagen [1]).

Es muß darauf hingewiesen werden, daß in der Mehrzahl der Fälle (etwa 80 Proz.) die Salzplatte nicht zwischen den Rändern der Elektroden, sondern in der Mitte der Kontaktflächen durchgeschlagen wurde, obgleich das elektrische Feld an den Rändern den Durchschlag begünstigt. Dagegen kühlen sich die Ränder der Elektroden mehr ab als die Mitten, was den Durchschlag am Rande erschwert. Bei den von uns gewählten Temperaturen überwiegt augenscheinlich der zweite Faktor, was zugunsten des Wärmedurchschlags spricht.

§ 4. Die Resultate der Messungen. Von etwa 300° C an beginnt für Steinsalz die Durchschlagspannung mit der Temperatur schnell zu fallen und erreicht bei 700° für eine Dicke von 1,5 mm ungefähr 100 Volt. Der Durchschlag selbst ist hier ebenso scharf ausgeprägt wie bei Zimmertemperaturen. An der Stelle des Durchschlags bildet sich ein Kanal, gewöhnlich fadenförmig, der dasselbe Aussehen hat wie diejenigen, die sich bei Durchschlägen bei Zimmertemperatur bilden. Dieser Kanal ist manchmal leer und durchsichtig, manchmal mit einer dunklen Masse angefüllt.

Der Umstand, daß es überhaupt möglich ist, Salz bei 100 Volt zu durchschlagen, spricht entschieden zugunsten der Wärmetheorie, da weder die Ionisations- noch die mechanische Theorie den Durchschlag bei so niedrigen Spannungen erklären können. Endgültig wird die Theorie durch folgende Resultate gestützt.

1. Die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Dicke des Isolators. Die entsprechenden Kurven sind in den Fig. 7, 8 und 9 für die Temperaturen 500, 654 und 700° gegeben. Wenn man sie mit den theoretischen Kurven (Fig. 4) vergleicht (für unseren Fall liegt $c$ nahe an 5), so sieht man, daß die Kurven bis zu 1,5 bis 2 mm die richtige Form haben. Weiter beginnen sie wieder steiler zu steigen, um so früher und steiler, je niedriger die Temperatur ist.

Die Ursache dieses weiteren Aufstieges könnte folgende sein. Der Isolator zerschmilzt beim Durchschlag nicht gänzlich, sondern nur zum kleinen Teil — ein fadenförmiges Röhrchen. Dieses Röhrchen erwärmt sich vor dem Durchschlag stärker als die nächstliegenden Teile des

[1]) Für einige Serien von Beobachtungen waren die Abweichungen auch bedeutend kleiner (siehe die Kurven der Fig. 7 bis 9). Wir haben hier die maximalen Werte der Abweichungen angegeben.

Isolators. Es muß also ein Wärmeabfluß vorhanden sein, der durch die Seitenfläche des Röhrchens geht, und folglich ihrer Länge proportional ist. Dieser seitliche Wärmeabfluß wird eine Steigerung der Durchschlagspannung zur Folge haben, die um so größer sein wird, je länger das Röhrchen oder je dicker der Isolator ist. Es muß also bei großen Dicken, wo dieser seitliche Wärmeabfluß vorherrschen wird, die Durchschlagspannung wieder der Dicke des Isolators proportional werden, was auch tatsächlich aus den Kurven 7 bis 9 hervorgeht. Die Theorie von Rogowski-Kármán geht bei größeren Dicken in die Theorie von Wagner über.

2. Die Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur. Die elektrische Leitfähigkeit von Steinsalz wird im Temperaturintervall von 400 bis 700° mit guter Genauigkeit durch das Gesetz $\sigma = \sigma_0 e^{bT}$ ausgedrückt. Dies zeigen die Beobachtungen von Rautenfeld [1]) ebenso wie die in unserem Laboratorium von Anton Walther ausgeführten Messungen. Der Wert von $b$ liegt zwischen 0,023 (Rautenfeld) und 0,0255 (unsere Messungen).

Die Theorie von Rogowski-Kármán gibt für den Wert der Durchschlagspannung $V_m'$, da wo sie aufhört von der Dicke abzuhängen

$$V_m = \sqrt{\frac{33{,}6\, k\, \varrho}{b}},$$

oder

$$V_m^2 = \frac{33{,}6\, k}{b\sigma} = \frac{33{,}6\, k}{\sigma_0} e^{-bT}$$

und

$$2 \lg V_m = -bT \lg e \, C^2). \qquad (10)$$

Aus der letzten Formel können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Die Abhängigkeit des verdoppelten Logarithmus der Durchschlagspannung von der Temperatur wird graphisch durch eine Gerade dargestellt.

2. Der Neigungswinkel dieser Geraden muß derselbe sein wie derjenige der Geraden im Diagramm $\lg \sigma, T$.

In der Fig. 10 sind die aus unseren Messungen berechneten Werte von $2 \lg V_m$ mit Kreisen aufgetragen. Es wurde dabei die Durchschlagspannung genommen, die einer Dicke der Salzplatte von 1,5 mm entspricht, weil bei einer solchen der Neigungswinkel der Kurven 7 bis 9 durch-

---

[1]) Rautenfeld, ZS. f. techn. Phys. **5**, 524, 1924.

[2]) Man könnte die Rechnung für den Fall durchführen, daß $k$ von der Temperatur abhängt, z. B. $k = \frac{k'}{T}$ nach Eucken setzen, das würde aber die Resultate nur unwesentlich ändern.

schnittlich der kleinste ist. Diese Werte legen sich gut auf eine Gerade (Kurve 1). Der Wert bei 450° ist nicht besonders sicher und deshalb mit einem Fragezeichen versehen.

In demselben Diagramm ist auch die Abhängigkeit des $\lg \sigma$ von $T$ aufgetragen, und es gibt Kurve (2) die von Rautenberg gefundenen Werte, Kurve (3) die von uns gemessenen. Die Neigungswinkel aller drei Geraden sind einander nahe gleich, die der Geraden (1) und (3) fallen sogar vollkommen zusammen.

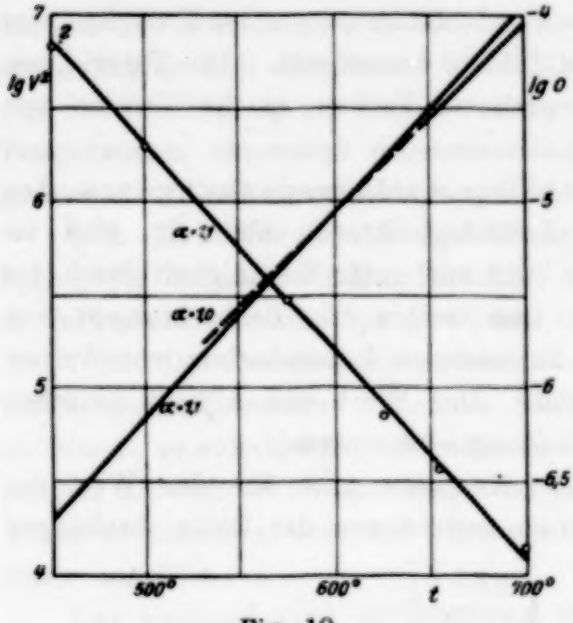


Fig. 10.

Welchen Einfluß auf die Durchschlagspannung die Temperatur der Elektroden hat, ist aus folgendem Versuch klar:

Legt man an die Salzplatte eine Spannung, die bedeutend kleiner ist als die Durchschlagspannung, und läßt sie stehen, so erwärmen sich allmählich die Elektroden. Wenn sie die Temperatur erreichen, bei der die angelegte Spannung für die Salzplatte zur Durchschlagspannung wird, so tritt tatsächlich der Durchschlag ein.

3. Die absoluten Werte der Durchschlagspannung. Nach der Theorie von Rogowski-Kármán ist $V_m = \sqrt{\frac{33{,}6\, k \varrho}{b}}$, wo man für $k$ und $\varrho$ die Werte einsetzen muß, die der Temperatur $T_0$ entsprechen. Leider sind aber keine Messungen der Wärmeleitfähigkeit $k$ für Steinsalz bei hohen Temperaturen vorhanden. Derartige Messungen haben wir unlängst in Angriff genommen. Um aber gleich einen ungefähren Begriff von den theoretisch berechneten Werten zu bekommen, wollen wir die Zahlen von Eucken[1]) nehmen und sie bis zu den uns nötigen Temperaturen extrapolieren.

Die Zahlen von Eucken sind im Diagramm Fig. 11 angeführt, wo längs der Ordinatenachse die Wärmeleitfähigkeit, längs der Abszissenachse die reziproken Werte der absoluten Temperatur aufgetragen sind.

[1]) Ann. d. Phys. **34**, 185, 1911.

Die gemessenen Werte liegen gut auf einer Geraden, die die Abszissenachse bei ungefähr 1640° abs. schneidet, also jedenfalls bedeutend weiter als der Schmelzpunkt von Steinsalz (1078° abs.).

Wenn man nun die so gewonnenen Werte des Wärmekoeffizienten $k$ nimmt, so bekommt man für die Durchschlagspannungen die in der Tabelle 1 angeführten Zahlen.

Tabelle 1.

| $t^0$ | 1 | 2 | beob. |
|---|---|---|---|
| 500 | 2700 | 2440 | 1420 |
| 575 | 977 | 950 | 560 |
| 625 | 450 | 475 | 275 |
| 700 | 144 | 185 | 120 |

In der ersten Spalte sind die Temperaturen gegeben, in der zweiten die nach unseren Werten der elektrischen Leitfähigkeit berechneten Durchschlagspannungen, in der dritten die nach den Werten von Rautenfeld berechneten, in der vierten die von uns gemessenen Durch-

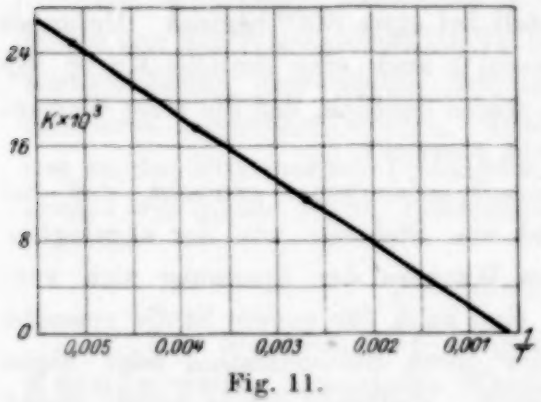


Fig. 11.

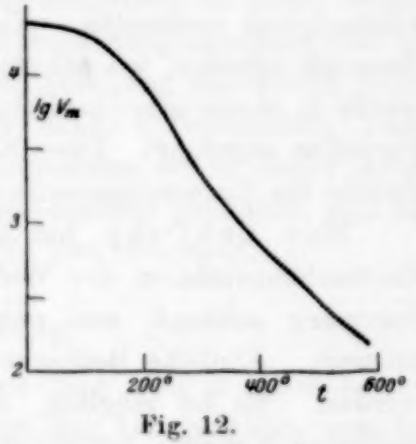


Fig. 12.

schlagspannungen. Der Größenordnung nach stimmen die Werte der drei letzten Spalten überein. Trägt man nun die berechneten Werte graphisch längs den Koordinatenachsen $2 \lg V$ und $T$ auf, so weicht der Neigungswinkel der Geraden von demjenigen der Geraden $\lg \sigma - T$ nicht mehr als um 100 Proz. ab. Daß eine solche Abweichung bestehen muß, ist selbstverständlich, weil wir ja angenommen haben, daß nicht nur $\varrho$, sondern auch $k$ für verschiedene Temperaturen verschiedene Werte hat.

Wir wollen noch darauf hinweisen, daß die berechneten Werte die beobachteten auch deshalb übertreffen können, weil wir eigentlich nicht $V_m$ messen, sondern ein $V'_m$, das (s. Fig. 4, Kurven II und III, Dicke 1.5 mm) 60 Proz. von $V_m$ betragen kann.

Wir wollen die Frage über die absoluten Werte der Durchschlagspannungen weiter nicht diskutieren und zu ihr dann zurückkehren, wenn der Temperaturgang des Wärmekoeffizienten genau bekannt sein wird. Wir können aber schon jetzt konstatieren, daß die berechneten Werte der Größenordnung nach richtig sind.

§ 4. Diskussion. Wir glauben, daß die Resultate unserer Messungen die Existenz des Wärmedurchschlags bei hohen Temperaturen bestätigen. Für die niedrigen Temperaturen dagegen kann die Wärmetheorie keine befriedigenden Resultate geben. Man bekommt für sie absurd hohe Werte der Durchschlagspannungen. So müßte z. B. Steinsalz bei Zimmertemperaturen einen Gradient von $3 \cdot 10^6$ Volt/mm aushalten.

Wie eigentlich die Durchschlagspannung von der Temperatur in ihrem ganzen Verlauf abhängt, ist aus der Fig. 12 ersichtlich, wo die von uns für Glas gemessenen ungefähren Werte aufgetragen sind. Man sieht, daß der der Wärmetheorie entsprechende steile Abfall erst bei 150 bis 200° anfängt.

Bei Zimmertemperatur ist dagegen beinahe keine Temperaturabhängigkeit vorhanden. Ähnliche Resultate wurden von uns auch für Steinsalz erhalten, wo der steile Abfall bei etwa 300° beginnt. Unlängst wurde in einem amerikanischen Journal[1]) auch eine ähnliche Kurve für Porzellan angeführt. Diese Kurven zeigen deutlich, daß die reine Wärmetheorie für Zimmentemperaturen nicht ausreicht.

Herr Lukirsky hat uns darauf aufmerksam gemacht, daß bei Zimmertemperaturen der Widerstand von Steinsalz von der angelegten Spannung abhängt, und zwar beim Wachsen der Spannung sich verkleinert. Ähnliche Beobachtungen sind auch für andere Stoffe gemacht worden. Es ist möglich, daß dies durch Stoßionisation oder einen ähnlichen Vorgang hervorgerufen wird. Vielleicht ist es gerade dieser Faktor, der bei niederen Temperaturen die elektrische Leitfähigkeit vergrößert und so einen weiteren Wärmedurchschlag möglich macht. Es ist klar, daß nach einer solchen kombinierten Ionisationswärmetheorie die Abhängigkeit von der Temperatur und der Dicke schon eine andere sein wird, als nach der reinen Wärmetheorie. Die theoretische sowie die experimentelle Bearbeitung dieser Frage ist bei uns in Angriff genommen.

Wir wollen zum Schluß noch einen Umstand erwähnen, der die Ungültigkeit der Wärmetheorie für Zimmertemperaturen bestätigt. Es

---

[1]) Gen. El. Rev. November 1924, S. 737.

läßt sich aus der elementaren Theorie von Wagner die minimale Dauer des Durchschlags berechnen. Man bekommt nämlich für sie den Ausdruck

$$\tau = \frac{c\,h^2}{0{,}24\,\sigma\,V_m^2\,b},$$

wo $c$ die Wärmekapazität von Steinsalz, $h$ die Dicke des Isolators, und $b$ der Koeffizient in der Widerstandsformel $\varrho = \varrho_0 e^{-bT}$ ist. Setzt man nun in diese Formel die gemessenen Werte ein (von 400° abwärts sind die Werte für $\sigma$ und $V_m$ nur bis auf etwa 100 Proz. sicher, was aber die Größenordnung von $\tau$ unbeeinflußt läßt), so bekommt man folgende Tabelle:

Tabelle 2.

| $T$ | $t$ |
|---|---|
| 600° | 2,5 Sek. |
| 400 | 9 „ |
| 200 | 250 „ |
| 0 | $3{,}5 \cdot 10^8$ „ |

Der Durchschlag müßte also bei Zimmertemperatur elf Jahre dauern.

Die vorliegende Arbeit ist in der Hochspannungsabteilung des unlängst von der Wissenschaftlich-Technischen Abteilung des Oberen Volkswirtschaftsrats gegründeten Zentralen Physikalisch-Technischen Laboratoriums ausgeführt worden. Dies Laboratorium ist in seiner Arbeit eng an das Physikalisch-Technische Röntgen-Institut gebunden, und hat, ebenso wie dieses, Herrn Akademiker Joffe zum Vorstand.

## Zusammenfassung.

1. Die von Wagner vorgeschlagene und von Rogowski und Kármán weiter entwickelte Wärmetheorie des Durchschlags von Isolatoren führt zu einer bestimmten Abhängigkeit der Durchschlagspannung von der Temperatur und der Dicke des Isolators, die für den Fall, daß der Widerstand des Isolators sich nach der Formel $\varrho = \varrho_0 e^{-bT}$ ändert, durch den Ausdruck

$$V_m^2 = \frac{33{,}5\,k\,\varrho}{b}\,e^{-f(a)}$$

zusammengefaßt wird, wo $k$ und $\varrho$ die Wärmeleitfähigkeit und die elektrische Leitfähigkeit des Isolators sind bei der Temperatur, bei der der Durchschlag erfolgt, und $e^{-f(a)}$ einen Korrektionsfaktor darstellt, der von den Dicken und Wärmeleitfähigkeiten des Isolators und der an ihm liegenden Elektroden abhängt. Nach dieser Formel muß, falls sich

$\varkappa$ mit der Temperatur nicht ändert, $V_m^2$ denselben Temperaturgang haben wie $\varrho$.

2. Die Formel wird experimentell für Steinsalz bei Temperaturen von 450 bis 700° geprüft, wobei sich die Übereinstimmung als befriedigend herausstellt und der Temperaturgang von $V_m^2$ und $\varrho$ tatsächlich derselbe ist.

3. Es werden die absoluten Werte der Durchschlagspannung berechnet, die die beobachteten etwas übertreffen, aber jedenfalls in der richtigen Größenordnung liegen und den richtigen Temperaturgang haben.

4. Es wird der ganze Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Durchschlagspannung besprochen, wobei sich zeigt, daß die Wärmetheorie in ihrer reinen Form kaum den Durchschlag bei niedrigen Temperaturen erklären kann. Vielleicht könnte da eine kombinierte Ionisationswärmetheorie von Nutzen sein.

Leningrad, Zentrales Physikal.-Techn. Laboratorium, März 1925.

## Anmerkung bei der Korrektur.

Es ist uns inzwischen gelungen, die theoretischen Kurven der Abhängigkeit der Durchschlagsspannung von der Dicke des Isolators (Fig. 4) mit bedeutend größerer Genauigkeit im Bereich von 0 bis 6 mm zu erhalten indem wir in den Elektroden (Fig. 5) die Nickelplatten durch Steinsalzplatten ersetzten, die mit Nickelfolie belegt waren. Ein weiterer wichtiger Vorzug dieser Anordnung ist der, daß bei ihr die Funktion $e^{-\frac{1}{2}f(a)}$ genau berechnet werden kann, da die früher unbekannten Wärmeleitfähigkeiten $k$ und $k_1$ jetzt identisch sind und sich kürzen, so daß der Parameter $a$ nun nur von den geometrischen Dimensionen abhängt. Außerdem fallen bei einer solchen Anordnung die Abweichungen viel kleiner aus als früher, und übertreffen nicht 4 Proz. Die beiden letzten Umstände könnten das genaue Berechnen der absoluten Werte der Durchschlagsspannung bedeutend erleichtern.

# Über eine experimentelle Untersuchungsmethode der Vorgänge in Glühkathodenlampen.

Von **Annemarie Katsch** in Berlin.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Dr. Erich F. Huth G. m. b. H. Berlin.

Mit 14 Abbildungen. (Eingegangen am 13. März 1925.)

**Um den Einfluß der mechanischen Anordnungen der Elektroden auf die Elektronenbahnen in hochevakuierten Glühkathodenröhren experimentell untersuchen zu können, ist ein verhältnismäßig einfaches Mittel gegeben. Als Indikator der Elektronenbewegung werden leuchtende Entladungen bei sehr niedrigen Drucken ($10^{-4}$ bis $10^{-5}$ mm Hg) benutzt. Diese Methode wird in Folgendem für ein einfaches Beispiel (Plattenlampe) durchgeführt.**

Zur theoretischen Erkenntnis und praktischen Ausnutzung der Vorgänge in hochevakuierten Glühkathodenröhren ist es durchaus wünschenswert, den wirklichen Verlauf der Elektronenbahnen zu kennen.

Die von Richardson[1]), Langmuir[2]), Schottky[3]), von Laue[4]) und anderen entwickelte Theorie der Elektronenemission und Feldverteilung in Glühkathodenröhren gibt zwar ein für allgemeine Betrachtung hinreichend gutes Bild der Vorgänge in solchen Entladungsgefäßen, jedoch sind darin zur Vereinfachung der mathematischen Berechnung noch einige Annahmen enthalten, die in speziellen Fällen bei einem Vergleich der theoretisch berechneten mit den experimentell gefundenen Werten Abweichungen ergeben, die in der Praxis nicht vernachlässigt werden können. Außerdem gestaltet sich die Anwendung dieser Theorie auf ganz spezielle Fälle, z. B. bestimmte mechanische Anordnungen der Elektroden, äußerst schwierig und ist bisher nur in bezug auf zwei praktische Beispiele (zylindrische und plattenförmige Anordnung) durchgeführt worden. Die Theorie gibt wohl eine Darstellung der Elektronenemission als solche, kann jedoch nur in guter Annäherung die Potentialverteilung in Glühkathodenröhren geben. Daraus kann auf den Stromverlauf (Stromstärke, Stromverteilung und Abhängigkeit von den Spannungen der einzelnen Elektroden) des Elektrodenstroms geschlossen werden.

Der umgekehrte Weg wäre etwa folgender: Sind bei irgend einer mechanischen Anordnung die Elektronenbahnen, Spannungs- und Strom-

[1]) Phil. Trans. (A) **201**, 518, 1903.
[2]) Phys. ZS. **15**, 516, 1914.
[3]) Jahrb. f. Radioakt. **12**, 147, 1915, Nr. 2.
[4]) Ebenda **15**, 205, 257, 301, 1918; Ann. d. Phys. **58**, 695, 1919; Phys. ZS. **20**, 202, 1919; Jahrb. f. Radioakt. **16**, 199, 1920.

stärkenwerte bekannt, so läßt sich daraus die Potentialverteilung in jedem untersuchten Falle bestimmen, damit ist aber auch direkt der Einfluß und die Wirkungsweise bestimmter mechanischer Anordnungen gegeben.

Um dieses nicht nur für den praktischen Röhrenphysiker wünschenswerte Ziel zu erreichen, ist ein verhältnismäßig einfaches Mittel gegeben, das im folgenden für ein Beispiel ausgeführt werden soll. Es ist mit Absicht als erstes ein einfaches Beispiel, es handelt sich um eine Wiensche Lampe mit plattenförmigen Elektroden, gewählt, da hierfür die Theorie ziemlich weit durchgeführt ist und einen guten Vergleich mit der zu beschreibenden experimentellen Methode ermöglicht.

Das Prinzip ist etwa folgendes: Als Indikator der Elektronenbewegung benutzt man die durch Elektronenstoß hervorgerufenen Anregungserscheinungen an Gasresten von sehr niedrigem Drucke, die im Glühkathodenrohr vorhanden sind. Diese Gasreste können entweder während des Evakuierungsprozesses selbst oder durch nachträgliches Einfüllen erzeugt werden. Um von diesen Anregungserscheinungen auf die Vorgänge in hochevakuierten Elektronenröhren mit Sicherheit schließen zu können, ist es allerdings notwendig, bei so niedrigen Drucken zu arbeiten, daß nur noch wenige Elektronen auf ihrem Wege von der Kathode zur Anode Zusammenstöße mit Gasmolekülen erleiden, und daß die Zahl derjenigen Elektronen, die auf diesem Wege mehr als einmal auf Gasmoleküle treffen, verschwindend gering ist.

Nimmt man als freie Weglänge bei 1 mm Druck Hg einen Mittelwert von $4{,}2 \cdot 10^{-2}$ cm (Landolt-Börnstein) an, wobei die Werte von Hg, He, Ne, Ar, $N_2$, $O_2$ zugrunde gelegt sind, so würde also die freie Weglänge bei $10^{-3}$ mm Druck Hg bereits gleich 42 cm sein. In dem gewählten Beispiel war der Abstand der Elektroden im Maximum 0,5 cm. Daraus ergibt sich für das Verhältnis mittlerer Weg : freie Weglänge $= 0{,}5 : 42 = 0{,}012$, d. h. auf 100 überhaupt ausgehende Elektronen kommen etwa 1,2 Zusammenstöße. In bezug auf die Forderung über die Anzahl der überhaupt stattfindenden Zusammenstöße dürfte also ein Vakuum von $10^{-3}$ Hg genügen.

Eine weitere Verfälschung der Vorgänge in hochevakuierten Entladungsgefäßen und Deformierung des elektrischen Feldes kann zweitens durch allzu starke Ionisation hervorgerufen werden. In der Arbeit von A. Ll. Hughes und Elias Klein[1]) finden wir die Werte für die Ionisationsausbeute bei verschiedenen Gasen in Abhängigkeit von der

[1]) Phys. Rev. **23**, 450, 1924.

Elektronenenergie. Die Maxima dieser Werte liegen etwa bei 150 Volt. Setzen wir, um soweit wie möglich die Beeinflussung des Feldes durch Ionisation zu berücksichtigen, den größten von Hughes und Klein gefundenen Wert von 0,315 bei 130 Volt (Argon siehe S. 457) ein, so würde das bedeuten: von 100 Zusammenstößen führen 31,5 zur Ionisation. Da wir aber auf 100 ausgehende Elektronen bei einem Vakuum von $10^{-3}$ mm Hg nur etwa 1,2 Zusammenstöße haben, so hätten wir für 100 ausgehende Elektronen mit 0,378 Ionisationen zu rechnen. Da die Ionenbeweglichkeit jedoch nur $^1/_{200}$ der Elektronenbeweglichkeit beträgt, die Beeinflussung des elektrischen Feldes durch ein Ion also 200mal so stark ist wie durch ein Elektron, so würde das bei einem Vakuum von $10^{-3}$ eine Deformierung des Feldes um 75 Proz. bedeuten. In Wirklichkeit wird der Wert nicht so hoch sein, da wir ja erstens den ungünstigsten Wert für die Ionisationsausbeute eingesetzt haben, zweitens aber ist der Einfluß der Ionisation erst in einiger Entfernung vom Glühfaden wirksam, während die Elektronen schon in ganz geringem Abstand von der Kathode ihre maximale Geschwindigkeit erlangt haben. Um jedoch bei qualitativen Messungen keinen Irrtümern unterworfen zu sein, muß man mindestens bei einem Vakuum von $10^{-4}$ Hg arbeiten. Die Deformierung des Feldes würde dann weniger als 7,5 Proz. betragen. Um zu quantitativen Resultaten zu gelangen, wäre jedoch ein Vakuum von $10^{-5}$ Hg erforderlich. Jedenfalls müssen überall da, wo ein Aufleuchten des Gases auftritt, Elektronen vorhanden sein, deren Geschwindigkeit mindestens gleich der Anregungsgeschwindigkeit ist, und die Intensität dieses Glimmlichts ist bei gegebener Elektronengeschwindigkeit ein Maß für die Dichte der Elektronen. Lediglich zu berücksichtigen bliebe noch ein etwaiges Nachleuchten des Gases und durch Ionenstoß hervorgerufene Ionisation. Beides aber läßt sich, wie wir an einem praktischen Beispiel sehen werden, von der Elektronenstoßanregung trennen.

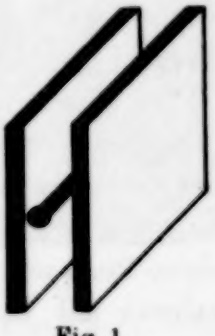


Fig. 1.
Plattenlampe.

Ohne vorläufig näher auf die theoretischen Grundlagen der Methode einzugehen, was einer späteren Abhandlung vorbehalten bleiben muß, seien jetzt die Ergebnisse einer solchen Untersuchung an dem einfachen Modell einer Plattenlampe mitgeteilt. Die Anordnung der Elektroden ist in diesem Falle folgende: zwischen Anode und Steuerplatte befindet sich der Glühfaden (s. Fig. 1). Sowohl Anode als auch Steuerplatte waren 10 . 16 mm groß und aus Nickelblech von der Stärke 0,1 mm hergestellt.

Der Abstand zwischen beiden betrug 5 mm. Als Glühdraht wurde eine Erdalkalioxydkathode von 18 mm freier Länge benutzt, deren Achse einen Abstand von 3,5 mm zur Anode und von 1,5 mm zur Steuerplatte hatte. Es wurde aus zwei verschiedenen Gründen eine Oxydkathode gewählt: einmal, weil die Temperatur einer solchen Kathode so gering ist (dunkle Rotglut), daß eine Überstrahlung des Glimmlichts nicht zu befürchten ist, zweitens aber, weil eine solche Kathode sehr stark Gas abgibt und dieses Gas sich erfahrungsgemäß sehr gut zu der beabsichtigten Untersuchung eignet. Als Indikator diente also in diesem Falle das während des Evakuierungsprozesses aus der Glühkathode austretende Gas. Während einer Beobachtungsreihe wurde der Druck in der Lampe dadurch konstant gehalten, daß der Rezipient vom Pumpaggregat durch einen Barometerverschluß abgedichtet wurde. Der Druck betrug $10^{-4}$ mm Hg. Eine gute Kontrolle für konstanten Druck im Rezipienten war durch die Konstanz des Elektronenstroms gegeben. Wurden nun bei glühender Kathode verschiedene Spannungen an Anode und Steuerplatte gelegt, so zeigten sich dem Auge gerade noch sichtbare, leuchtende Entladungen, die je nach Veränderung der angelegten Potentiale verschiedene Formen annahmen. Solange jedoch eine subjektive Beobachtung stattfand, waren immerhin noch Täuschungen über den genauen Verlauf dieser Glimmerscheinungen möglich. Es wurden aus diesem Grunde photographische Aufnahmen gemacht. Nach einigen praktischen Versuchen in dieser Richtung gelang es, überraschend gute Erfolge damit zu erzielen. Die Aufnahmen wurden stets in Richtung der Glühdrahtachse gemacht, so daß nur die vorderen Kanten der Anoden- und Steuerplatten als gerade Striche zu sehen sind. Der Glühfaden ist vom Glühdrahthalter verdeckt. Um einen Eindruck von der ganzen Lampe zu bekommen, wurden einige Aufnahmen mit Vorbelichtung gemacht, so daß neben den Elektroden, dem Glimmlicht, auch der Ballon und der Glasfuß erkennbar ist. Fig. 2 zeigt eine solche Aufnahme.

Der linke dunkle Strich ist die Anodenplatte, der rechte die Steuerplatte. Der dünne Haken in der Mitte ist der Glühdrahthalter. Wir sehen ein auf der Aufnahme scharf ausgeprägtes Bild des Glimmlichts. Die Aufnahme wurde bei einer Einstellung + 130 Volt an der Anode und 0 Volt an der Steuerplatte in bezug auf das negative Ende des Glühfadens gemacht. Fig. 3 zeigt dieselbe Einstellung ohne Vorbelichtung und mit etwas anderem Objektiv.

Weiter zeigen die Aufnahmen deutlich Fluoreszenzerscheinungen an der Glaswand, dort, wo der Strahl auftrifft.

Was bedeutet nun die Gestalt dieses Glimmlichts?

Die Steuerplatte befindet sich auf dem Potential von 0 Volt, die Anode hat ihr gegenüber ein Potential von + 130 Volt. Wir haben also zwischen beiden Elektroden ein konstantes Feld von 130 Volt, das bedeutet bei einem Abstand von 5 mm einen Spannungsabfall von 26 Volt pro Millimeter. Die Kathode befindet sich in einem Abstand von 1,5 mm von der Steuerplatte, würde ihrer Lage im Felde nach also ein Potential von + 39 Volt annehmen. Tatsächlich aber wird sie auf das gleiche Potential wie die Steuerplatte gebracht. Dem konstanten Felde zwischen

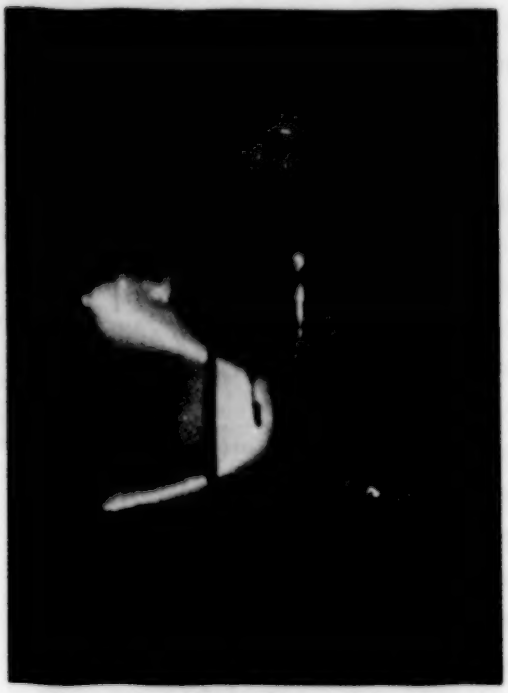


Fig. 2.
$e_a = +130$ Volt. $e_{pl} = 0$ Volt.

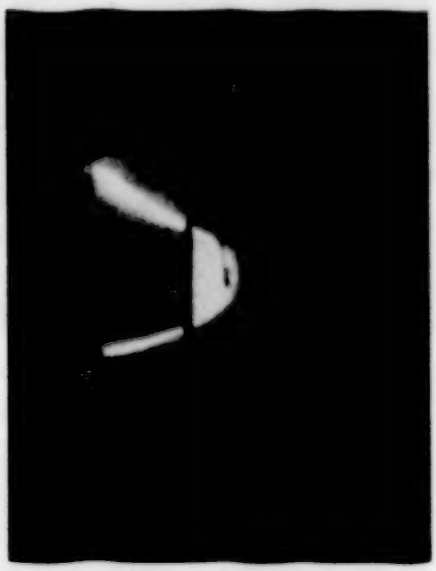


Fig. 3.
$e_a = +130$ Volt. $e_{pl} = 0$ Volt.

Steuerplatte und Anode überlagert sich also ein Feld von 39 Volt zwischen Kathode und Anode. Fast der gesamte Spannungsfall dieses Feldes befindet sich infolge der außerordentlich geringen Dicke des Kathodendrahts (0,050 mm Radius) in unmittelbarster Nähe der Kathode und verläuft senkrecht zur Drahtachse radial und ringsum nahezu gleich stark nach allen Seiten. Die Elektronen erreichen, indem sie nach allen Seiten radial mit gleicher Geschwindigkeit austreten, schon in unmittelbarster Nähe der Kathode eine Geschwindigkeit, die nahezu 39 Volt entspricht. Unter der Annahme aber, daß von einem Punkte in einer Ebene nach allen Seiten Elektronen mit gleicher Geschwindigkeit ausgehen und daß

der Punkt und die Elektronen sich in einem homogenen Felde (dem Felde Steuerplatte-Anode) befinden, ergibt sich als Umhüllende aller Elektronenbahnen eine Parabel von der Form

$$y = \frac{c^2}{2g} - \frac{g x^2}{2 c^2},$$

wobei $g$ Feldbeschleunigung, $c$ Elektronengeschwindigkeit, $y$ die Richtung des homogenen Feldes, $x$ senkrecht zur Drahtachse und zu $y$ ist[1]).

Sichtbar infolge von Anregungsstößen wird allerdings nur derjenige Teil der Umhüllenden, der von Elektronen beschrieben wird, deren Geschwindigkeit zur Anregung ausreicht. Auf die hierdurch bedingte, in der Regel geringfügige Abweichung wird am Ende der Arbeit eingegangen werden.

Die photographische Aufnahme stellt gewissermaßen einen Querschnitt durch das System dar. Vergleicht man jetzt das Ergebnis der experimentellen Untersuchung mit den theoretischen Überlegungen, so ergibt sich weitgehendste Übereinstimmung. Die Gleichung der Parabel gilt selbstverständlich nur, soweit sich die Elektronen im homogenen Felde (Steuerplatte—Anode) befinden. Jenseits der Anode fliegen die Elektronen mit der einmal erreichten Geschwindigkeit geradlinig weiter, da das Feld außerhalb der Platten nahezu vernachlässigt werden kann. Daß noch Abweichungen vorhanden sind, insbesondere in der Nähe der Glaswand, ist auf negative Aufladungen des Glases durch die Elektronen zurückzuführen. Die späteren Untersuchungen wurden deshalb mit großem Glasballon vorgenommen, um von diesen Störungen freizukommen. Die ausgeprägte Intensität der Parabel deutet zugleich an diesen Stellen große Elektronendichten an, wie nach den theoretischen Überlegungen zu erwarten war. Um die Abhängigkeit der Anregungserscheinungen von den an Anode und Steuerplatte angelegten Potentialen zu beobachten, wurde eine Anzahl Aufnahmen bei verschiedenen Einstellungen gemacht.

| Abbildung | Anodenspannung $e_a$ | Steuerplattenspannung $e_{pl}$ |
|---|---|---|
| 4 | + 130 | + 20 |
| 5 | + 130 | + 10 |
| 2 u. 3 | + 130 | 0 |
| 6 | + 130 | − 5 |
| 7 | + 130 | − 19 |
| 8 | + 130 | − 33 |
| 9 | + 130 | − 55 |

[1]) Angaben von Herrn Prof. Güntherschulze.

Es wurde das Anodenpotential konstant gelassen und nur das Steuerplattenpotential variiert. Einige dieser Aufnahmen seien hier einfach wiedergegeben, ohne daß auf jede besonders eingegangen werden soll.

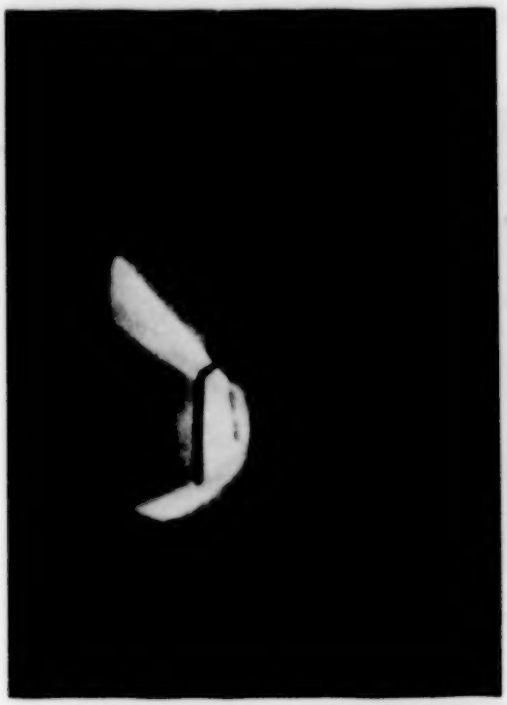


Fig. 4.

Fig. 5.

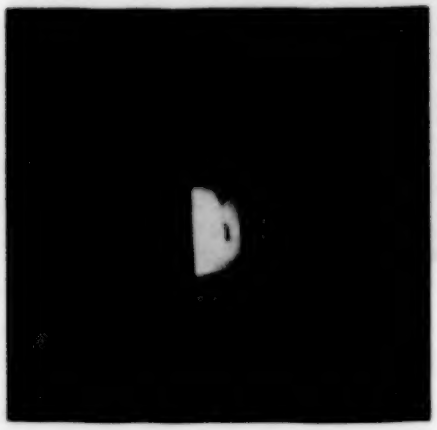


Fig. 6.

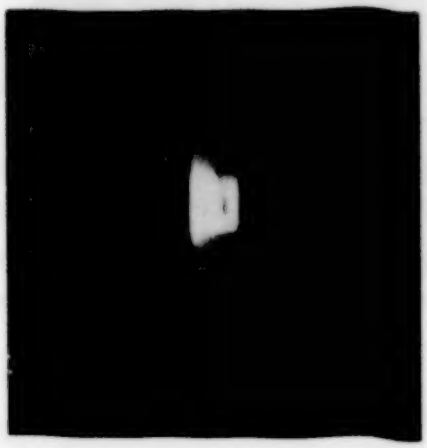


Fig. 7.

In der Tabelle bedeutet $e_a$ die Anodenspannung, $e_{pl}$ die Steuerplattenspannung, beide in Volt. Die Bilder lassen deutlich den Einfluß des Steuerplattenpotentials auf die Elektronenbewegung erkennen.

Je stärker negativ die Steuerplattenspannung wird, um so mehr schnürt sich die Parabel zusammen, bis nur ein schmaler Strich übrigbleibt. Zugleich tritt schon bei Fig. 6 etwas Neues auf: in einer Breite, die durch die beiden Schnittpunkte der Parabel mit der Anodenoberfläche bestimmt ist, zeigt sich ein gleichmäßiger heller Schein zwischen Anode

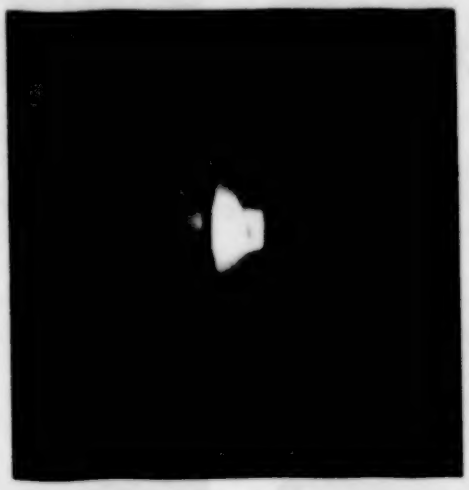


Fig. 8.

Fig. 9.

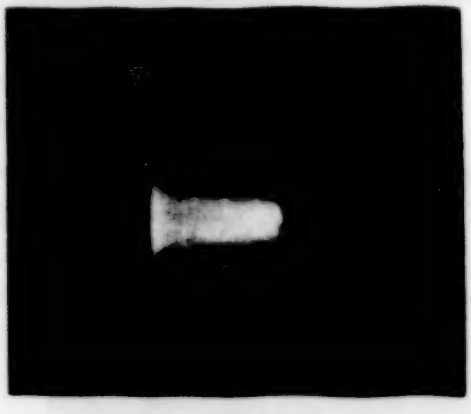


Fig. 10.
$e_a = +130$ Volt. $e_{pl} = -50$ Volt.

und Steuerplatte, der mit Abnehmen der Steuerplattenspannung und zugleich mit abnehmender Breite an Intensität zunimmt. Da diese Erscheinung bei subjektiver Beobachtung nicht zu sehen war, lag die Vermutung nahe, daß bei der photographischen Aufnahme vielleicht Solarisationen eine Rolle spielten. Andererseits könnte man an Nachleuchten der Gase denken. Um dies zu vermeiden, müßten die gleichen Versuche

mit einem Gase wiederholt werden, bei dem ein Nachleuchten sicher nicht stattfindet. Drittens aber, und dafür lag auch eine gewisse Wahrscheinlichkeit vor, rührt diese Anregungserscheinung von Ionen her, die zur Steuerplatte wandern und selbst wieder ionisierend wirken. Um den Einfluß einer Solarisation festzustellen, wurden mehrere Aufnahmen bei der gleichen Einstellung wie bei Fig. 9 mit verschiedenen Belichtungszeiten gemacht. Bei halber Belichtungszeit (Fig. 10) war dieser leuchtende Schein zur Steuerplatte hin fast ganz verschwunden, während das Glimmlicht zwischen Kathode und Anode noch genügende Intensität zeigte. Zweitens wurde die Aufnahme bei höherem Vakuum wiederholt, um eine geringe Ionendichte zu haben ($10^{-5}$ Hg gegen $10^{-4}$ Hg bisher), was gleichfalls eine Schwächung dieser Erscheinung zur Folge hatte. Ein eventuelles Nachleuchten des Gases vermag die Erscheinung nicht zu erklären, da es eine diffuse Helligkeit statt des beobachteten, scharf begrenzten, in konstanter Breite von der Anode zur Steuerplatte verlaufenden Leuchtens ergeben würde.

Es wurde eine zweite Versuchsreihe bei konstantem Steuerplattenpotential und variabler Anodenspannung gemacht.

| Abbildung | $e_a$ | $e_{pl}$ |
|---|---|---|
| 11 | + 150 | + 10 |
| 5 | + 130 | + 10 |
| 12 | + 100 | + 10 |
| 13 | + 50 | + 10 |

Bei 12 und 13 ist das die Elektronen beschleunigende Feld bereits so schwach geworden, daß diese nicht mehr gegen die negative Aufladung an der Glaswand anlaufen können, der Rand des Glimmlichts biegt mehr und mehr um. Gleichzeitig zeigt sich in immer stärkerem Maße eine nierenförmige Einbuchtung des Glimmlichts in der Nähe der Glühkathode. Schwach angedeutet war diese Erscheinung bereits bei den vorhergehenden Aufnahmen. Noch stärker tritt diese Einbuchtung bei der folgenden Aufnahme (Fig. 14) auf.

Hier hat die Steuerplatte ein höheres positives Potential als die Anode, folglich geht die Hauptentladung zur Steuerplatte; in diesem Falle war $e_a = +10$, $e_{pl} = +35$ Volt, die Erklärung für das Auftreten dieser Einbuchtung, die anfangs nicht ganz verständlich schien, ist äußerst einfach. Die von der Glühkathode auf der der Anode abgewandten Seite ausgehenden Elektronen werden durch die Einwirkung des konstanten Feldes gebremst und verlieren anfangs an Geschwindigkeit, um

erst, wenn sie auf die Anode zufliegen, wieder an Geschwindigkeit zuzunehmen. Die Folge ist, daß wohl an dieser Stelle auch Elektronen vorhanden sind, daß ihre Geschwindigkeit aber unter die Anregungsgeschwindigkeit gesunken ist, so daß sie nicht sichtbar werden.

Fig. 11.

Fig. 12.

Fig. 13.

Fig. 14.
$e_a = +10$ Volt. $e_{pl} = +35$ Volt.

Während also die Umhüllende aller Elektronenbahnen, wie angegeben, eine Parabel ist, ist die sichtbare und photographisch festgehaltene Kurve die Umhüllende aller derjenigen Elektronen, deren Geschwindigkeit die Anregungsgeschwindigkeit übersteigt. Dadurch, daß die Geschwindigkeit der Elektronen, die auf den Scheitelpunkt der umhüllenden Parabel zufliegen, vor Erreichen des Scheitels unter die Anregungsgeschwindigkeit sinkt, erhält die umhüllende Parabel an ihrem Scheitel eine sattelförmige Einsenkung, die um so tiefer ist und um so weiter nach beiden Seiten reicht, je weniger die Anfangsgeschwindigkeit der Elektronen die Anregungsgeschwindigkeit übertrifft. Sind Anregungsgeschwindigkeit, Elektronenanregungsgeschwindigkeit und homogene Feldstärke gegeben, so läßt sich die Sattelkurve ohne Schwierigkeiten konstruieren.

Zum Schlusse möchte ich noch Herrn Prof. Güntherschulze meinen Dank aussprechen für die hilfreiche Unterstützung, die er mir bei der Deutung der Anregungserscheinungen zuteil werden ließ. Die photographischen Aufnahmen sind von Herrn Haarfeld.

Berlin, den 12. März 1925.

# Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde.

Von **G. Hertz** in Eindhoven (Holland).

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 22. März 1925.)

**Es wird die Diffusion von Elektronen in einem Edelgase unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes berechnet und gezeigt, daß die Bewegung der Elektronen im elektrischen Felde in jedem Falle als Diffusionsproblem behandelt werden muß. Insbesondere ist die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher ein Elektron in einem Gase im elektrischen Felde wandert, nicht eindeutig durch die Feldstärke, die Geschwindigkeit des Elektrons und seine mittlere Weglänge bestimmt, sie ist vielmehr in hohem Maße abhängig von der Form und den Abmessungen des Raumes, in welchem die Diffusion stattfindet.**

Sowohl für die Theorie der Gasentladungen als auch für Versuche über die bei einzelnen Zusammenstößen zwischen Elektronen und Atomen auftretenden Erscheinungen ist es nötig zu wissen, in welcher Weise sich langsame Elektronen in einem Gase bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes bewegen. Die wichtigsten Größen sind hier die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher die Elektronen in der Richtung des elektrischen Feldes fortschreiten und die Anzahl der Zusammenstöße, welche sie beim Durchlaufen eines bestimmten Weges im Mittel erleiden. Vor längerer Zeit habe ich für diese Größen Formeln angegeben für den Fall, daß sowohl der Energiezuwachs über einen Weg von der Länge der mittleren Weglänge als auch der Energieverlust bei einem Zusammenstoß klein ist gegen die kinetische Energie des Elektrons[1]). Bei der Ableitung dieser Formeln ist die Diffusion vernachlässigt worden in der Annahme, daß schon für hinreichend kleine Werte der Feldstärke die Ortsveränderung eines Elektrons infolge von Diffusion gegen seine Bewegung unter dem Einfluß des elektrischen Feldes zu vernachlässigen sei. Die Berechtigung dieser Annahme ist mir neuerdings zweifelhaft erschienen, da eine Abschätzung der Verhältnisse für einen experimentell vorliegenden Fall für Diffusion und Bewegung im Felde gleiche Größenordnung ergab. Es war daher nötig, die Diffusion von Elektronen im elektrischen Felde allgemeiner zu behandeln. Im folgenden ist die Rechnung durchgeführt für den Fall, daß der Energiezuwachs, welchen das Elektron beim Durchlaufen der mittleren Weglänge in der Richtung des elektrischen Feldes erfährt, klein ist gegen die kinetische Energie

[1]) G. Hertz, Verh. D. Phys. Ges. **19**, 268, 1917.

des Elektrons. Ferner ist angenommen, daß die Zusammenstöße völlig ohne Energieverlust verlaufen; wir beschränken uns also auf die Diffusion von Elektronen in Edelgasen und Metalldämpfen, und zwar auf solche Fälle, in denen die Stoßzahlen nicht so hoch werden, daß der außerordentlich kleine Energieverlust bei völlig elastischen Stößen eine Rolle spielt.

Wir betrachten ein Flächenelement $df$ senkrecht zur Feldrichtung im Ursprung $O$ eines Koordinatensystems, dessen $X$-Achse die Richtung der auf die Elektronen wirkenden Kraft, also die der negativen elektrischen Feldstärke hat. Um die Zahl $N$ der Elektronen zu berechnen, welche infolge der Diffusion im Felde in der Zeiteinheit durch die Oberflächeneinheit in der Richtung der $X$-Achse hindurchwandern, berechnen wir die Anzahl der Elektronen pro Zeiteinheit, welche durch das Flächenelement $df$ hindurchgehen und ihren letzten Zusammenstoß in einem an einem Punkte $P$ liegenden Raumelement $d\sigma$ erlitten haben. Wird diese Zahl positiv gerechnet für Elektronen, deren Geschwindigkeit beim Durchtritt durch das Flächenelement $df$ eine positive Komponente in der Richtung der $X$-Achse hat, negativ für diejenigen, für die diese Komponente negativ ist, so erhalten wir durch Integration über alle Volumenelemente $d\sigma$ ohne weiteres die Anzahl Elektronen, welche in der Zeiteinheit mehr in der Richtung der $X$-Achse durch das Element $df$ hindurchgehen, als in der umgekehrten Richtung, also die Größe $Ndf$.

Die Anzahl der Zusammenstöße, welche in der Zeiteinheit in der Volumeneinheit stattfinden, nennen wir $n$, sie ist eine Funktion des Ortes. Wir nehmen an, daß für die Elektronen nach einem Zusammenstoß jede Richtung gleich wahrscheinlich ist, ebenso wie es für Zusammenstöße zwischen völlig elastischen Kugeln der Fall ist. Die Anzahl der Elektronen pro Zeiteinheit, welche ihren letzten Zusammenstoß innerhalb des Volumenelements $d\sigma$ erlitten haben und deren Bahn ohne weiteren Zusammenstoß durch das Flächenelement $df$ hindurchführt, ist dann

$$dNdf = n d\sigma e^{-\frac{s}{\lambda}} \cdot \frac{d\omega}{4\pi}.$$

Hierin bedeutet $s$ die Länge der parabolischen Bahn von $P$ bis $O$ (vgl. Fig. 1), $\lambda$ die mittlere Weglänge der Elektronen und $d\omega$ den körperlichen Winkel, welchen die Anfangsrichtungen aller derjenigen von $P$ ausgehenden Elektronenbahnen einschließen, welche durch die Begrenzung des Flächenelements $df$ hindurchgehen. Setzen wir das Vorzeichen von $d\omega$ so fest, daß es positiv ist, wenn die von $P$ nach $O$ gehende Elek-

tronenbahn mit einer positiven $X$-Komponente der Geschwindigkeit durch $O$ geht, negativ, wenn das umgekehrte der Fall ist, so erhalten wir für die gesuchte Größe $N$ die Gleichung:

$$N df = \int d\sigma \, . \, n \, . \, e^{-\frac{x}{\lambda}} \, . \, \frac{d\omega}{4\pi}, \tag{1}$$

wobei die Integration über den ganzen Raum zu erstrecken ist.

Die Anzahl der Elektronen in der Volumeneinheit, also ihre Dichte, sei $\varrho$, sie sei in Ebenen senkrecht zur $X$-Achse konstant, also nur von $x$ abhängig. Ihre Geschwindigkeit $v$ ist, wenn die Zusammenstöße, wie angenommen, ohne Energieverlust verlaufen, ebenfalls nur von $x$ abhängig, und zwar gegeben durch die Gleichung

$$v^2 = v_0^2 + 2\gamma x,$$

wobei $\gamma = \mathfrak{E}\frac{e}{m}$ die Beschleunigung ist, welche die Elektronen im elektrischen Felde erfahren. ($\mathfrak{E}$ Feldstärke. $e$ Ladung und $m$ Masse des Elektrons.) $2\gamma x$ ist entsprechend unserer Voraussetzung klein gegen $v_0^2$. Die Zahl der Zusammenstöße, die in der Volumeneinheit in der Zeiteinheit stattfinden, ist nun $n = \frac{\varrho v}{\lambda}$ und kann in der Umgebung von $x = 0$ dargestellt werden durch

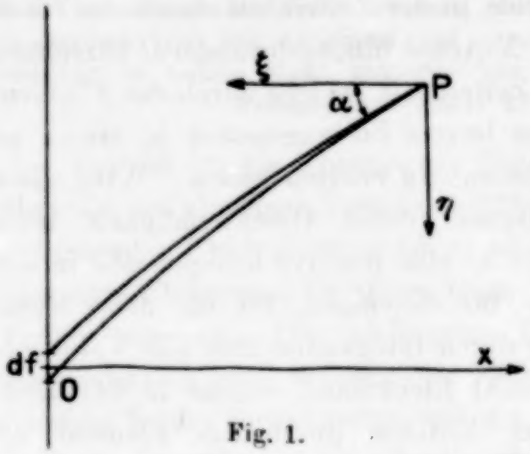


Fig. 1.

$$n = \frac{\varrho_0 v_0}{\lambda}\left[1 + \left(\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 + \frac{1}{v_0}\left(\frac{dv}{dx}\right)_0\right)x\right]$$

oder, da $v\,dv = \gamma dx$,

$$n = \frac{\varrho_0 v_0}{\lambda}\left[1 + \left(\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 + \frac{\gamma}{v_0^2}\right)x\right] = \frac{\varrho_0 v_0}{\lambda}(1 + qx).$$

indem wir zur Abkürzung $\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 + \frac{\gamma}{v_0^2} = q$ setzen.

Zur Berechnung der weiteren unter dem Integral vorkommenden und nicht nur von $x$ abhängenden Größen $e^{-\frac{x}{\lambda}}$, $d\sigma$ und $d\omega$ führen wir als zweite Koordinate den Abstand $OP$ ein und nennen ihn $r$. Ferner sei $y$ der Abstand des Punktes $P$ von der $X$-Achse. Die Länge $s$ des Parabelbogens können wir für den Fall, daß $\gamma\lambda$ klein ist gegen $v^2$, durch

die Länge der Sehne ersetzen, wir setzen also $e^{-\frac{r}{\lambda}}$ an Stelle von $e^{-\frac{s}{\lambda}}$. Als Volumenelement $d\sigma$ wählen wir das ringförmige Gebiet, für welches $r$ zwischen $r$ und $r+dr$ und $x$ zwischen $x$ und $x+dx$ liegt. Wir erhalten so $d\sigma = 2\pi r dx dr$. Zur Berechnung des räumlichen Winkels $d\omega$ legen wir in $P$ den Ursprung eines rechtwinkligen Koordinatensystems $\xi$, $\eta$, $\zeta$, dessen $\xi$-Achse die Richtung der negativen $X$-Achse und dessen $\eta$-Achse die Richtung des von $P$ auf die $X$-Achse gefällten Lotes hat. Das Flächenelement $df$ sei begrenzt durch die Elemente $d\eta$ und $d\zeta$, also $df = -d\eta . d\zeta$ [1]). Wir führen einen Azimutwinkel $\varphi$ um die $\xi$-Achse ein und bezeichnen mit $\alpha$ den Winkel, welchen die im Punkte $P$ an die Bahnkurve gelegte Tangente mit der $\xi$-Achse bildet. Das gesuchte Element des räumlichen Winkels ist dann:

$$d\omega = \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \eta}\right)_{\xi = x} d\eta \sin\alpha d\varphi.$$

Ist $v_1$ die Geschwindigkeit des Elektrons im Punkte $P_1$, so ist die parabolische Bahn von $P$ nach $O$ dargestellt durch die Gleichungen

$$\xi = v_1 t \cos\alpha - \frac{\gamma}{2} t^2, \qquad \eta = v_1 t \sin\alpha$$

oder

$$\frac{\xi}{\eta} = \operatorname{ctg}\alpha - \frac{\gamma \eta}{2 v_1^2 \sin^2\alpha},$$

was für kleine Werte von $\frac{\gamma\eta}{2v_1^2}$ gleichbedeutend ist mit:

$$\frac{\xi}{\eta} = \operatorname{ctg}\left(\alpha + \frac{\gamma\eta}{2v_1^2}\right).$$

Dies ergibt, indem wir gleichzeitig $v_1$ durch $v_0$ ersetzen, was für kleine Werte von $\frac{\gamma\lambda}{v^2}$ zulässig ist, und der Kürze wegen $\frac{\gamma}{2v_0^2} = \delta$ setzen,

$$\alpha = \operatorname{arc\,tg}\frac{\eta}{\xi} - \delta\eta,$$

also

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial\eta}\right)_{\xi=x} = \left[\frac{\xi}{\xi^2+\eta^2}\right]_{\xi=x} - \delta = \frac{x}{r^2} - \delta$$

und, unter Vernachlässigung höherer Potenzen von $\delta\eta$,

$$\sin\alpha = \frac{y}{r}(1 - \delta x).$$

[1]) Durch diese Wahl des Vorzeichens wird der oben getroffenen Festsetzung des Vorzeichens von $d\omega$ genügt.

Wie ohne weiteres ersichtlich ist, ist $d\varphi = \frac{d\xi}{y}$, so daß wir erhalten:

$$d\omega = \left(\frac{x}{r^2} - \delta\right)(1 - \delta x)\frac{d\eta\, d\xi}{r}$$

oder, wenn wir wieder das Glied mit $\delta^2$ vernachlässigen:

$$d\omega = -\frac{df}{r^3}[x - \delta(x^2 + r^2)].$$

Durch Einsetzen der Werte für $d\sigma$, $n$ und $d\omega$ in die Gleichung (1) erhalten wir nunmehr:

$$N = -\frac{\varrho_0 v_0}{2\lambda}\int_0^{\infty} dr \int_{-r}^{+r} dx\, e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{}{r^2}(1 + qx)[x - \delta(r^2 + x^2)]$$

oder

$$N = -\frac{\varrho_0 v_0}{2\lambda}\int_0^{\infty} dr \int_{-r}^{+r} dx\, e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{}{r^2}[x - \delta r^2 + (q - \delta)x^2 - q\delta x(r^2 + x^2)]$$

und durch Integration:

$$N = -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3}(q - 4\delta).$$

Einsetzen der Werte für $q$ und $\delta$ ergibt

$$N = -\frac{\varrho_0 v_0 \lambda}{3}\left[\frac{1}{\varrho_0}\left(\frac{d\varrho}{dx}\right)_0 - \frac{\gamma}{v_0^2}\right]$$

oder, indem wir den Index 0 fortlassen:

$$N = -\frac{v\lambda}{3}\frac{d\varrho}{dx} + \frac{1}{3}\frac{\varrho\gamma\lambda}{v}. \qquad (2)$$

Hierin stellt das erste Glied die Diffusion der Elektronen dar, wie sie bei Abwesenheit des elektrischen Feldes verlaufen würde, und das zweite den Einfluß des elektrischen Feldes.

Die Geschwindigkeit, mit welcher ein Elektron im Mittel im elektrischen Felde fortschreitet, die Fortschreitungsgeschwindigkeit, ist also:

$$V = \frac{N}{\varrho} = \frac{1}{3}\frac{\gamma\lambda}{v} - \frac{v\lambda}{3}\frac{1}{\varrho}\frac{d\varrho}{dx}.$$

Vergleicht man dies mit dem früher für die Fortschreitungsgeschwindigkeit gefundenen Werte $\frac{\gamma\lambda}{v}$, so sieht man, daß der von der elektrischen Feldstärke abhängige Teil sich bei Berücksichtigung der Diffusion dreimal kleiner ergibt. Dies liegt daran, daß das elektrische Feld nicht nur

dadurch wirkt, daß es die Bahnen der Elektronen zu Parabeln macht. Die durch das Feld hervorgerufene räumliche Veränderlichkeit der Elektronengeschwindigkeit bewirkt vielmehr außerdem eine vermehrte Diffusion in der Richtung der positiven elektrischen Feldstärke (also entgegen der Richtung der auf die Elektronen wirkenden Kraft), welche den ersten Einfluß teilweise kompensiert. Es ist demnach unzulässig, wie es in der früheren Arbeit geschehen ist, die Diffusion bei der Berechnung der Fortschreitungsgeschwindigkeit zu vernachlässigen. Im übrigen bleibt die Tatsache, daß der von der Feldstärke abhängige Anteil der Fortschreitungsgeschwindigkeit umgekehrt proportional der Elektronengeschwindigkeit ist, auch hier bestehen. Welcher von den beiden Anteilen in einem bestimmten Falle die Hauptrolle spielt, läßt sich nicht allgemein angeben. Schreibt man unsere Gleichung in der Form

$$V = \frac{r}{3}\left(\frac{\gamma\lambda}{r^2} - \frac{\lambda}{\varrho}\frac{d\varrho}{dx}\right),$$

so sieht man, daß dies davon abhängt, ob die prozentuale Zunahme der kinetischen Energie der Elektronen oder die prozentuale Zunahme der Elektronendichte über eine mittlere Weglänge größer ist. Letztere aber ist, da es sich hier um ein Diffusionsproblem handelt, in hohem Maße von der Form und den Abmessungen des Raumes abhängig, in welchem die Diffusion stattfindet.

Wir betrachten als einfachsten Fall zwei im Abstande $a$ einander gegenüberstehende Ebenen $A$ und $B$, von denen $A$ Elektronen emittiert[1]), und zwischen denen ein elektrisches Feld besteht, das einem Elektron eine Beschleunigung $\gamma$ in der Richtung der Normalen von $A$ nach $B$ erteilt. Diese Richtung nehmen wir als $x$-Richtung. Die Anzahl Elektronen, welche in der Zeiteinheit auf der Oberflächeneinheit von $B$ ankommen, sei $N$. Der Kürze halber beschränken wir uns sogleich auf den Fall, daß die Elektronen von $A$ mit der Geschwindigkeit Null ausgehen. In diesem Falle ist $N$ zugleich die Zahl der in der Zeiteinheit von der Einheit der Oberfläche von $A$ ausgehenden Elektronen[2]). Die

[1]) Die Anzahl der in der Zeiteinheit von der Oberflächeneinheit ausgesandten Elektronen soll dabei so klein sein, daß das elektrische Feld durch die bei der Diffusion der Elektronen auftretenden Raumladungen nicht merklich verändert wird.

[2]) Ein Elektron, das mit der Geschwindigkeit Null von $A$ ausgegangen ist, kann nämlich nur mit einer Richtung seiner Geschwindigkeit genau senkrecht zu $A$ nach $A$ zurückgelangen. Die Wahrscheinlichkeit hierfür ist aber gleich Null. Treten dagegen die Elektronen mit einer endlichen Anfangsgeschwindigkeit $r_0$ in den Raum zwischen $A$ und $B$ ein, so gelangt ein großer Teil davon durch Diffusion

Differentialgleichung für stationäre Diffusion ist für diesen Fall ohne weiteres unsere Gleichung (2), welche unter Berücksichtigung der Beziehung $v\,dv = \gamma\,dx$ übergeht in

$$-\frac{d\varrho}{dv} + \frac{\varrho}{v} = \frac{3N}{\gamma\lambda}$$

oder:

$$\varrho = -\frac{3N}{\gamma\lambda}\, v\,(\log v + \text{const}).$$

Führen wir an Stelle von $v$ wieder $x$ ein, mit Hilfe der Gleichung $v^2 = 2\gamma x$, so ergibt sich, wenn wir die Integrationskonstante so wählen, daß $\varrho = 0$ für $x = a$,

$$\varrho = \frac{3N}{\lambda}\sqrt{\frac{x}{2\gamma}}\log\frac{a}{x}. \tag{3}$$

In Fig. 2 ist der Verlauf von $\varrho$ als Funktion von $x$ dargestellt [1]). Gleichzeitig sind die Größen $N_1 = \frac{1}{3}\frac{\varrho\gamma\lambda}{v}$ und $N_2 = -\frac{v\lambda}{3}\frac{d\varrho}{dx}$, also der von der elektrischen Feldstärke abhängige bzw. unabhängige Anteil des Elektronenstromes als Funktion von $x$ eingezeichnet. Man erkennt, daß für kleine $x$ beide Anteile entgegengesetztes Vorzeichen und sehr große Absolutwerte haben, während bei Annäherung an $x = a$ der vom Felde unabhängige Anteil allein übrigbleibt. Man kann sich das qualitativ so vorstellen, daß im Gebiete kleiner Werte von $x$ und $v$ infolge der starken Abnahme der Fortschreitungsgeschwindigkeit mit wachsendem $v$ ein Dichtegefälle sich ausbildet, welches eine starke Diffusion entgegen der Richtung der im elektrischen Felde auf die Elektronen wirkenden Kraft zur Folge hat. In der Nähe von $x = a$ dagegen hat das Dichtegefälle entgegengesetztes Vorzeichen, hier verläuft die Diffusion so, als ob kein Feld vorhanden wäre. Es zeigt sich hier wieder sehr deutlich, daß sich Diffusion und Bewegung im Felde nicht trennen lassen.

---

wieder nach $A$ zurück, so daß die Zahl der nach $B$ gelangenden Elektronen unter Umständen nur ein kleiner Bruchteil der von $A$ ausgehenden ist. Im übrigen ergeben sich die Formeln für diesen Fall aus denen für den Fall der Anfangsgeschwindigkeit Null, indem man $x$ durch $x + \frac{v_0^2}{2\gamma}$ und $a$ durch $a + \frac{v_0^2}{2\gamma}$ ersetzt. Es zeigt sich dann, wie zu erwarten, daß mit wachsendem $v_0$ der Einfluß des Feldes gegenüber der reinen Diffusion immer mehr verschwindet.

[1]) Für sehr kleine Werte von $x$ gelten die Voraussetzungen der Rechnung nicht mehr. Sobald aber $x$ groß ist gegen die mittlere Weglänge, ist die Voraussetzung, daß $\gamma\lambda$ klein ist gegen $v^2$, stets auch für beliebig große Werte der Feldstärke erfüllt.

Die Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron in dem hier betrachteten Falle in dem Gebiet zwischen $x$ und $x + dx$ im Mittel erleidet, ist

$$\nu\, dx = \frac{\varrho}{N}\,\frac{v}{\lambda}\,dx = \frac{3x}{\lambda^2}\log\frac{a}{x}\,dx.$$

Durch Integration ergibt sich hieraus die mittlere Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron beim Durchlaufen des ganzen Weges von $x = 0$ bis $x = a$ insgesamt erleidet, zu $\frac{3}{4}\,\frac{a^2}{\lambda^2}$. Merkwürdigerweise unterscheidet sich dieser Wert nur um den Faktor $\frac{3}{4}$ von demjenigen, welcher sich bei der früheren Rechnung unter Vernachlässigung der Diffusion ergab [1]). Diese zufällige Übereinstimmung verschwindet, sobald man nicht mehr nach der Gesamtzahl der Zusammenstöße fragt, sondern nach der Zahl der Zusammenstöße, welche ein Elektron im Mittel auf einem bestimmten Teil seines Weges erleidet. So ist es z. B. zur Auswertung der Messungen von H. Sponer über die Ausbeute von anregenden Stößen in Quecksilberdampf [2]) nötig, die Größe $\int_{x_1}^{a} \nu\, dx$ zu kennen, welche die Zahl der Zusammenstöße angibt, welche ein Elektron zwischen $x = x_1$ und $x = a$ erleidet. Für diese Größe ergibt sich jetzt:

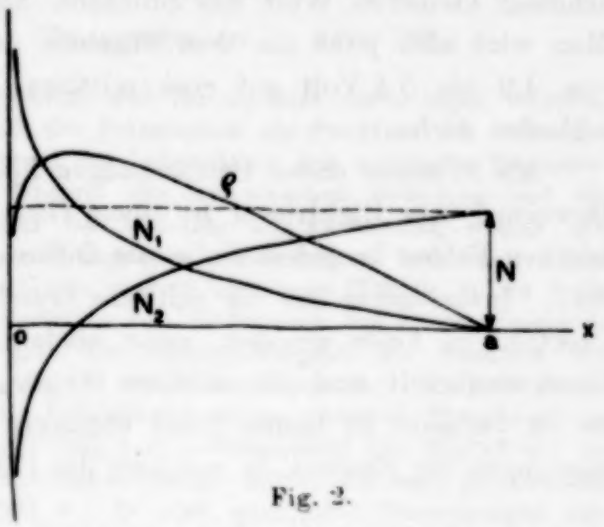


Fig. 2.

$$\int_{x_1}^{a} \nu\, dx = \frac{3}{4}\,\frac{a^2 - x_1^2}{\lambda^2} - \frac{3}{2}\,\frac{x_1^2}{\lambda^2}\log\frac{a}{x_1}.$$

[1]) Dies erklärt, daß in der früheren Arbeit trotz Vernachlässigung der Diffusion die richtige Größenordnung für den Energieverlust beim Zusammenstoß zwischen einem Elektron und einem Heliumatom gefunden werden konnte. Beim Wasserstoff kann wegen des großen Energieverlustes der Fehler viel größer sein. Vgl. hierzu A. Günther-Schulze, ZS. f. Phys. **31**, 13, 1925. Hierzu sei bemerkt, daß es sehr zweifelhaft ist, ob bei Berücksichtigung der Diffusion überhaupt eine „Endgeschwindigkeit" existiert.

[2]) H. Sponer, ZS. f. Phys. **7**, 185, 1921. Wir dürfen unsere Formeln auch auf den Fall anwenden, daß die Elektronen nur von einem Punkt der Ebene $A$ ausgehen, sofern nur die der Ebene $B$ entsprechende Auffangeplatte so groß ist, daß keine Elektronen durch seitliche Diffusion verloren gehen. Diese Bedingung dürfte bei der Versuchsanordnung von H. Sponer genügend erfüllt sein.

Es ist bemerkenswert, daß sie auch jetzt noch unabhängig ist von der elektrischen Feldstärke. Im übrigen aber sieht man ohne weiteres, daß sie sich für Werte von $x_1$, die wenig kleiner sind als $a$, jetzt viel kleiner ergibt als früher. Setzt man z. B. $\frac{x_1}{a} = \frac{9}{10}$, was etwa der Sponerschen Messung bei 5,4 Volt entspricht, so erhält man einen fast zehnmal kleineren Wert der Stoßzahl, als nach der früheren Formel. Man wird also jetzt aus dem Ergebnis dieser Messung für Elektronen von 4,9 bis 5,4 Volt auf eine mittlere Ausbeute von etwa 3 Proz. schließen dürfen.

Als Ergebnis dieser Betrachtungen können wir aussprechen, daß die Bewegung von Elektronen in einem Gase bei Anwesenheit eines elektrischen Feldes in jedem Falle als Diffusionsproblem behandelt werden muß. Insbesondere ist die mittlere Geschwindigkeit, mit welcher ein Elektron im Felde wandert, nicht eindeutig durch die Feldstärke, die Geschwindigkeit und die mittlere Weglänge der Elektronen bestimmt, sie ist vielmehr in hohem Maße abhängig von der Form und den Abmessungen des Raumes, in welchem die Diffusion stattfindet.

Eindhoven (Holland), Physikalisches Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken A.-G.

# Polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Farbstofflösungen. IV [1]).

## (Versuch einer Theorie der Erscheinung.)

Von **W. L. Lewschin** in Moskau.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 16. März 1925.)

Der Einfachheit halber ist vorausgesetzt, daß der Strahler einen Dipol vorstellt. Die Formel (I), § 2, gibt den Grad der Polarisation als Funktion des Drehungswinkels der Achse des Dipols während der Lebensdauer des angeregten Zustandes (Verweilzeit) an. Mit Hilfe der Theorie der Brownschen Bewegung und der Formel (I) sind die Drehungswinkel der Moleküle des Farbstoffes, welche den experimentell beobachteten Polarisationsgraden entsprechen, berechnet. Ihre Kenntnis erlaubt die Ordnung der Größe $\tau/a^3$ zu berechnen (Tabelle 3), wo $\tau$ die Lebensdauer des angeregten Zustandes, $a$ den Halbmesser der Farbstoffmoleküle bedeutet. Die Formel (II), § 3, gibt den Polarisationsgrad als Funktion des Neigungswinkels der Achse des Dipols mit seiner Rotationsachse. Mit Hilfe dieser Formel ist ein Versuch gemacht, die Erscheinung der polarisierten Phosphoreszenz zu erklären. Die allgemeine Formel (III), § 4, berücksichtigt den Einfluß auf die Polarisation sowohl der Rotation des Dipols um die Achse, wie auch der Drehung der Achse selbst während der Zeit $\tau$. Es sind qualitative Vorstellungen entwickelt, welche den Verlauf der Kurven, die den Polarisationsgrad in Abhängigkeit von der Zähigkeit, der Temperatur und der Konzentration angeben, zu deuten erlauben (§§ 5 und 6).

§ 1. Einleitung. Die Hauptannahmen. Der Erscheinung der polarisierten Fluoreszenz der Farbstofflösungen wurde in den letzten Jahren eine beträchtliche Anzahl von Arbeiten gewidmet. Wir führen hier nur die Hauptresultate dieser Untersuchungen an.

1. Bei Erregung der Fluoreszenz mit polarisiertem Lichte erscheint das Fluoreszenzlicht in derselben Ebene teilweise polarisiert [2]). 2. Der Polarisationsgrad wächst mit der Zunahme der Zähigkeit des Lösungsmittels; in Glycerinlösungen erreicht er bei allen Farbstoffen ungefähr 35 Proz., in Wasser und Alkohollösungen dagegen ist die Polarisation bei der Mehrzahl von Farbstoffen nicht zu beobachten [3]). 3. Bei Zunahme der Zähigkeit des Lösungsmittels strebt der Polarisationsgrad einem gewissen Grenzwerte zu. Die absolute Größe des letzteren hängt von den Versuchsbedingungen ab [4]). 4. Die Temperaturerhöhung depolarisiert das Fluoreszenzlicht [4]). 5. Eine beträchtliche Zunahme der Konzentration

[1]) Vorgetragen in der Sitzung d. Mosk. Phys. Inst. 21. Febr. 1925.
[2]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.
[3]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 135, 1923.
[4]) Dieselben, l. c. W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **26**, 274, 1924.

(beinahe von $10^{-4}$ g/cm³ an) depolarisiert die Fluoreszenz der Glycerinlösungen [1]). 6. In festen Schichten bei geeigneten Anregungsbedingungen erscheint das Phosphoreszenzlicht auch polarisiert [2]).

Eine theoretische Deutung der Erscheinung fehlt fast gänzlich. R. W. Wood [3]) bemerkte, daß, wenn man sich die Strahler als unbewegliche Dipole vorstellt, man bei ihrer Anregung durch polarisiertes Licht 50 Proz. der Polarisation erhalten muß; für den Fall schnellrotierender Dipole, deren Achsen senkrecht zu den Rotationsachsen sind, wurde von S. J. Wawilow und Verfasser $\sim$ 14,3 Proz. ($\frac{1}{7}$) der Polarisation berechnet [4]).

Die Vorstellung der Moleküle als einfacher Dipole genügt in erster Annäherung für die Lösung einiger allgemeiner quantitativer Aufgaben, z. B. der Dispersion und der Absorption in Farbstofflösungen [5]). Zur Vereinfachung ist diese Vorstellung auch in der vorliegenden Arbeit angenommen. Weiter sind folgende Annahmen über die Absorption und Emission gemacht. 1. Wenn das anregende Licht auf eine Gesamtheit von Dipolen, welche gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt sind, fällt, wird die Anzahl der angeregten Dipole, die eine gegebene Richtung haben, dem $\cos^2 \alpha$ proportional, wo $\alpha$ der Winkel zwischen der Achse des Dipols und dem anregenden elektrischen Vektor ist. 2. Zwischen dem Moment der Absorption und der Emission liegt ein gewisses Zeitintervall $\tau$ [6]).

Die großen relativen Dimensionen der Farbstoffmoleküle erlauben, sie in erster Annäherung in der Lösung als Brownsche Teilchen zu betrachten und dementsprechend einige Gesetze der Brownschen Bewegungen anzuwenden.

§ 2. Die Absorption und Emission erfolgen praktisch momentan, die Verweilzeit ist endlich.

A. Ableitung der Formel, die den Polarisationsgrad als Funktion des Drehungswinkels des Dipols angibt. Unter dem

---

[1]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 24, 1924. F. Weigert und G. Käppler, ebenda **25**, 99, 1924. W. L. Lewschin, l. c.

[2]) A. Carrelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **17**, 287, 1923.

[3]) R. W. Wood, Physical Optics 1911, S. 588.

[4]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

[5]) T. P. Krawetz, Die Absorption des Lichtes in Lösungen von gefärbten Stoffen. Dissertation, Moskau 1912. (Russisch.)

[6]) Die einzelnen angeregten Moleküle eines Farbstoffs können bei gleichen Bedingungen verschiedene Verweilzeit haben; die entsprechende Verteilungsfunktion ist aber unbekannt, deswegen nehmen wir (in §§ 2 bis 5) eine mittlere Größe $\tau$ an.

Polarisationsgrade bei der Beobachtung in der Richtung der $Y$-Achse werden wir die Größe

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} \tag{1}$$

verstehen. Hier ist $A_z = n \cdot \overline{H_z'^2}$, $A_x = n \cdot \overline{H_x'^2}$, $n$ die Anzahl der Strahler, $\overline{H_z'^2}$ und $\overline{H_x'^2}$ die Mittelwerte der Quadrate der Komponenten nach den Achsen $Z$ und $X$ der Amplitude $H'$ des elektrischen Vektors der Emission der Strahler.

Bei den gemachten Annahmen erfolgt der Vorgang folgendermaßen: die ruhenden Dipole, welche gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt

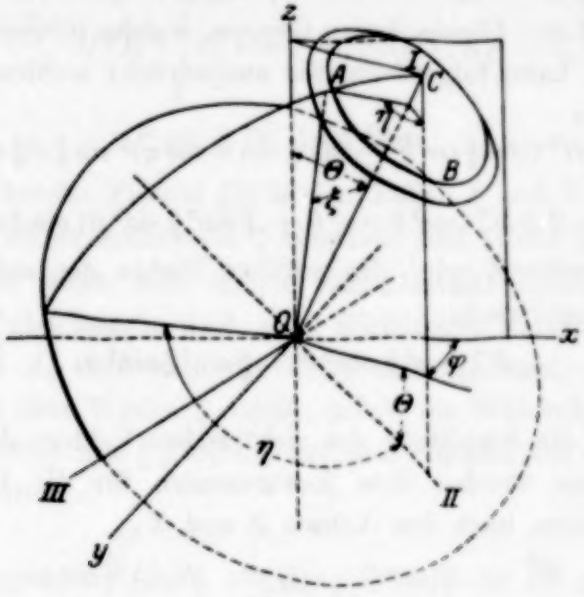



Fig. 1.

sind, absorbieren Licht: alsdann, während des stationären Zustandes, drehen sich die angeregten Dipole nach allen möglichen Richtungen um einen Winkel, welcher der Größe nach bei verschiedenen Dipolen in gewissen Grenzen um einen Mittelwert variieren kann. Endlich erfolgt die momentane Lichtemission.

Wir lösen zunächst die Aufgabe für den Fall, daß der Drehungswinkel der Dipole derselbe ist ($\xi$). Die Richtungen der Drehung sind alle gleichwahrscheinlich. Denken wir uns den erregenden elektrischen Vektor $H$ mit der Richtung der $Z$-Achse (Fig. 1) zusammenfallend, und betrachten eine Gruppe von Dipolen, welche zur Zeit der Emission die Richtung $OI$ haben. Der Winkel $ZOI$ sei mit $\theta$ bezeichnet. Die Dichte der Enden der strahlenden Dipole auf dem Element der Kugel im Punkte I

wird gleich der mittleren Dichte der Enden der angeregten Dipole während der Anregung auf der Kugelzone $ABC$ sein, denn von allen Elementen dieser Zone liegt der Punkt I symmetrisch in der Entfernung, die durch den Winkel $\xi$ gegeben ist.

Wir berechnen die mittlere Dichte der Enden der angeregten Dipole auf der Kugelzone $ABC$. Denken wir uns ein rechtwinkliges Koordinatensystem IIIIII. Die Achse II liegt in der Ebene $ZI$, die Achse III, welche senkrecht zu I, II und $Z$ ist, wird in der $XY$-Ebene liegen.

Die Komponenten des Vektors $H$ nach den Achsen I, II, III sind:

$$H_{\mathrm{I}} = H\cos\theta; \quad H_{\mathrm{II}} = -H\sin\theta; \quad H_{\mathrm{III}} = 0.$$

Die Energie, welche von den Dipolen der Zone $ABC$ absorbiert ist, und die Anzahl der Dipole dieser Gruppe, welche in den angeregten Zustand übergeht, kann folgendermaßen ausgedrückt werden:

$$\int_0^{2\pi} H^2(\cos\xi\cos\theta - \sin\xi\sin\theta\cos\eta)^2\sin\xi\,d\xi\,d\eta$$
$$= 2\pi H^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta)\sin\xi\,d\xi.$$

Dementsprechend wird die mittlere Dichte der auf der Kugelzone $ABC$ angeregten Dipole:

$$H^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta) \tag{2}$$

sein.

Es sei $H'$ die Amplitude des elektrischen Vektors der Emission des Strahlers. Dann werden ihre Komponenten für die Dipole, die die Richtung 01 haben, nach den Achsen $Z$ und $X$

$$H'_z = H'\cos\theta; \quad H'_x = H'\sin\theta\cos\varphi.$$

Wir erhalten dann:

$$A_z = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} H'^2\cos^2\theta\,.\,H^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$
$$= \frac{2\pi}{5}H^2H'^2(\cos^2\xi + \tfrac{1}{3}\sin^2\xi); \tag{3}$$

$$A_x = \int_0^{\pi}\int_0^{2\pi} H'^2\sin^2\theta\cos^2\varphi\,.\,H^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$$
$$= \frac{2\pi}{5}H^2H'^2(\tfrac{1}{3}\cos^2\xi + \tfrac{2}{3}\sin^2\xi). \tag{4}$$

Endlich ist der gesuchte Polarisationsgrad bei der Beobachtung in der Richtung der $Y$-Achse:

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} = \frac{2 - 3\sin^2\xi}{4 - \sin^2\xi}. \tag{1}$$

Betrachten wir einige Spezialfälle der Formel (I).

1. Die Dipole sind unbeweglich. $\angle \xi = 0$; $P = 50$ Proz.

2. Der Dipol macht während der Verweilzeit $\tau$ mindestens eine volle Umdrehung um eine Achse, die senkrecht zu der Achse des Dipols steht. Die Rotationsachse ist selbst unbeweglich.

Wir müssen für die Größen $A_z$ und $A_x$ die Mittelwerte nehmen und führen die Integration nach $\xi$ über den Kreisumfang aus:

$$\overline{A_z} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{2\pi} (\cos^2\xi + \tfrac{1}{3}\sin^2\xi)\, d\xi = \tfrac{4}{15}\pi H^2 H'^2;$$

$$\overline{A_x} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{2\pi} (\tfrac{1}{3}\cos^2\xi + \tfrac{2}{3}\sin^2\xi)\, d\xi = \tfrac{3}{15}\pi H^2 H'^2;$$

$$P = \tfrac{1}{7} \simeq 14{,}3 \text{ Proz.}$$

Es führt also die Formel (I) in den Fällen 1 und 2 zu Resultaten, welche mit den früher erhaltenen [1]) identisch sind (siehe § 1).

3. Während eines sehr langen Zeitintervalls haben sich die angeregten Dipole gleichmäßig nach allen Richtungen verteilt.

Für $A_z$ und $A_x$ muß man die Mittelwerte nehmen, die man durch Integration nach dem Winkel $\xi$ erhält, indem die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Werte des $\xi$ proportional den Flächen der entsprechenden Zonen gesetzt wird.

$$\overline{A_z} = \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{\pi/2} (\cos^2\xi + \tfrac{1}{3}\sin^2\xi)\sin\xi\, d\xi = \frac{2\pi}{9} H^2 H'^2;$$

$$\overline{A_x} = \frac{2\pi}{5} H^2 H'^2 \int_0^{\pi/2} (\tfrac{1}{3}\cos^2\xi + \tfrac{2}{3}\sin^2\xi)\sin\xi\, d\xi = \frac{2\pi}{9} H^2 H'^2;$$

$$P = 0 \text{ Proz.}$$

In der Tabelle 1 sind die Zahlenwerte der Funktion (I) für einige Größen des Winkels $\xi$ angeführt. Graphisch ist der Gang der Funktion in der Fig. 2 angegeben.

Tabelle 1.

| $\xi$ | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 54° 44′ | 60° | 70° | 80° | 90° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ in Proz. | 50,0 | 48,2 | 42,5 | 33,3 | 21,2 | 7,05 | 0,0 | — 7,7 | — 20,8 | — 30,0 | — 33,3 |

[1]) R. W. Wood, l. c. S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

Bei dem Winkel $\xi = 54^0\,44'$ wird die Polarisation negativ. Dies bedeutet, daß wenn alle Dipole sich um einen Winkel, der größer als $54^0\,44'$, aber kleiner als $125^0\,16'$ ist, gedreht hätten, so würde das Fluoreszenzlicht teilweise polarisiert in einer Ebene erscheinen, die senkrecht zur Polarisationsebene des erregenden Lichtes steht. In Wirklichkeit jedoch gibt es immer bei Anwesenheit der Winkel des erwähnten Intervalls ($54^0\,44' < \xi < 125^0\,16'$) noch andere Winkel. Die Berechnung der Wahrscheinlichkeit der verschiedenen Umdrehungswinkel führt zu dem Schluß, daß die untere Grenze des Polarisationsgrades dennoch 0 Proz. sein wird (s. oben Fall 3 und weiter unten Abt. B).

B. Die Bestimmung der Mittelwerte der Umdrehungswinkel, welche den beobachteten Polarisationsgraden ent-

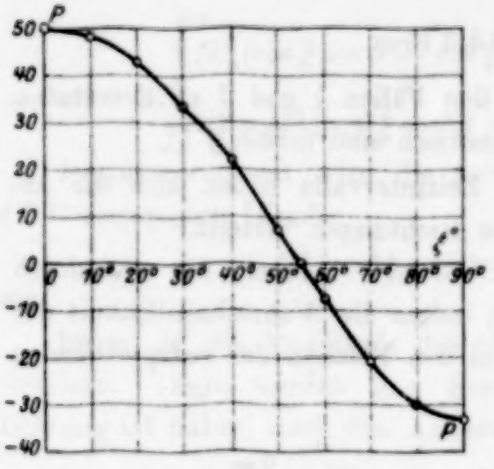



Fig. 2.

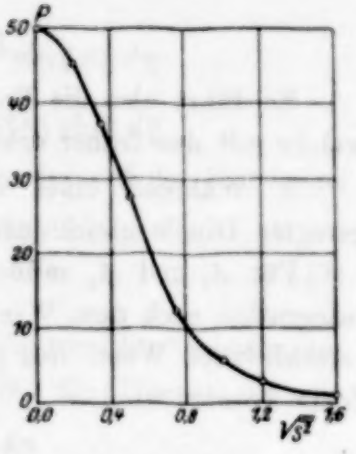



Fig. 3.

sprechen. Wir gehen nun dazu über, den Fall, wie er in Wirklichkeit vorkommt, zu betrachten, nämlich daß der Drehungswinkel der verschiedenen Dipole ein verschiedener ist, und die Verweilzeit des angeregten Zustandes nur die Größe des Mittelquadrats der Drehungswinkel der Dipole bestimmt. Die Wahrscheinlichkeit irgend eines bestimmten Drehungswinkels $\xi$ ist durch die Formel gegeben:

$$W = \sqrt{\frac{1}{2\pi s^2}} \cdot e^{-\frac{\xi^2}{2\overline{s^2}}} d\xi, \qquad (5)$$

wo $\overline{s^2}$ das Mittelquadrat der Drehungswinkel bedeutet.

Bei gegebenem $\overline{s^2}$ können wir nach der Formel (5) die Verteilung der Dipole nach den verschiedenen Drehungswinkeln erhalten. Wenn wir nachher die Größen $A_z$ und $A_x$ [Formeln (3) und (4)] mit den ent-

sprechenden Wahrscheinlichkeiten multiplizieren (wobei das Gewicht der Wahrscheinlichkeit (5) für verschiedene Werte des $\xi$ proportional den Flächen der entsprechenden Kugelzonen angenommen wird) und die Mittelwerte $\overline{A_z}$ und $\overline{A_x}$ mittels der Integration nach dem Winkel $\xi$ erhalten, können wir den Polarisationsgrad, welcher dem gegebenen Mittelwinkel $\sqrt{\overline{s^2}}$ entspricht, berechnen. Diese Aufgabe wurde mittels graphischer Integration gelöst, und die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2 [1]).

| $\sqrt{\overline{s^2}}$ | 0,0 | 0,2 | 0,35 | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 1,2 | 1,6 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ in Proz. . . . . | 50,0 | 45,2 | 37,3 | 27,3 | 12,2 | 5,6 | 2,2 | 0,9 |

Nach den Angaben der Tabelle 2 wurde die Kurve der Fig. 3 gezeichnet, welche den Polarisationsgrad als Funktion des Mitteldrehungswinkels angibt. Diese Kurve erlaubt die Drehungswinkel des Dipols für beliebige Polarisationsgrade zu erhalten. Die entsprechenden Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

C. Die Bestimmung der Größe $\tau/a^3$ und der Verweilzeit $\tau$. Wenn man die Größe des Drehungswinkels der Moleküle während der Verweilzeit kennt, kann man eine Vorstellung über die Zeitdauer des angeregten Zustandes bekommen. Zur Lösung der Aufgabe muß man sich jedoch eine einigermaßen bestimmte Vorstellung über die Bewegungen der Farbstoffmoleküle bilden. Auf dem Umstand fußend, daß die Farbstoffteilchen ein beträchtlich höheres Molekulargewicht als die Teilchen des Lösungsmittels haben, schließen wir, daß in unserem Falle die Gesetze der Brownschen Bewegung angewendet werden können.

Die bekannte Formel der Brownschen Rotationsbewegung gibt folgende Relation zwischen dem Winkel und der Zeitdauer der Drehung:

$$\overline{\varDelta^2} = \frac{RT\tau}{N 4\pi a^3 \eta}. \tag{6}$$

Es bedeutet hier $\overline{\varDelta^2}$ das Mittelquadrat des Drehungswinkels, $\frac{R}{N} = 1{,}37 \cdot 10^{-16}$ erg/grad, $T$ die absolute Temperatur, $\tau$ in unserem Falle die

[1]) $\sqrt{\overline{s^2}}$ ist in Radionen angegeben. Die Werte von $P$ für die Winkel 1,2 und 1,6 können mit einem gewissen kleinen Fehler behaftet sein, weil die graphische Integration in diesem Bereiche nicht genügend genaue Resultate liefert.

Tabelle 3.

| Nr. | Farbstoff | Lösungsmittel | Zähigkeit | $P$ in Proz. [1] | $\sqrt{\overline{\varepsilon^2}}$ | $\sqrt{\overline{\sigma^2}}$ | $\tau/a^3$ | $a$ [2])? | $\tau$? |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Rhodamin B extra . . | Wasser | 0,011 | 2,5 | 1,2 | 0,694 | $1{,}7 \cdot 10^{12}$ | $6{,}85 \cdot 10^{-8}$ | $5{,}4 \cdot 10^{-10}$ sec |
| 2 | Rhodamin B extra bei Anregung mit grünem Lichte . . | Glycerin + 3 Proz. $H_2O$ | ~ 6,000 | 36,4 | 0,365 | 0,211 | $8{,}4 \cdot 10^{13}$ | $6{,}85 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ „ |
| 3 | Rhodamin B extra bei Anregung mit blauem Lichte . . | Glycerin + 3 Proz. $H_2O$ | ~ 6,000 | 29,8 | 0,460 | 0,266 | $1{,}3 \cdot 10^{14}$ | $6{,}85 \cdot 10^{-8}$ | $4{,}3 \cdot 10^{-8}$ „ |
| 4 | Erythrosin Kahlb. . . | Wasser | 0,011 | 7 | 0,915 | 0,528 | $9{,}6 \cdot 10^{11}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 5 | „ B. A. u. S. F. | „ | 0,011 | 32 | 0,430 | 0,249 | $2{,}2 \cdot 10^{11}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $3{,}2 \cdot 10^{-11}$ „ |
| 6 | „ „ | Methylalkohol | 0,006 | 6,5 | 0,945 | 0,546 | $5{,}4 \cdot 10^{11}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $0{,}8 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 7 | „ „ | Äthylalkohol | 0,012 | 10,4 | 0,795 | 0,460 | $8{,}2 \cdot 10^{11}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}2 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 8 | „ „ | Propylalkohol | 0,024 | 14,4 | 0,710 | 0,410 | $1{,}3 \cdot 10^{12}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}9 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 9 | „ „ | Isobutylalkohol | 0,042 | 17,6 | 0,650 | 0,376 | $1{,}9 \cdot 10^{12}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $2{,}8 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 10 | „ „ | Glycerin + 3 Proz. $H_2O$ | ~ 6,000 | 35,0 | 0,390 | 0,225 | $9{,}5 \cdot 10^{13}$ | $5{,}28 \cdot 10^{-8}$ | $1{,}4 \cdot 10^{-8}$ „ |
| 11 | Fluorescein . . . . | Wasser + $NH_4OH$ | 0,011 | < 0,5 | > 1,730 | > 1,000 | $> 3{,}5 \cdot 10^{12}$ | $3{,}72 \cdot 10^{-8}$ | $> 1{,}8 \cdot 10^{-10}$ „ |
| 12 | „ . . . . | Glycerin + 3 Proz. $H_2O$ + $NH_4OH$ | ~ 6,000 | 30,0 | 0,46 | 0,266 | $1{,}3 \cdot 10^{14}$ | $3{,}72 \cdot 10^{-8}$ | $6{,}7 \cdot 10^{-9}$ „ |

[1]) Der Polarisationsgrad für Nr. 1, 5, 10, 11 und 12 ist aus der Arbeit von S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.; für Nr. 2, 3, 6, 7, 8 und 9 aus der Arbeit von W. L. Lewschin, l. c., entnommen. Für Nr. 4 ist der Wert von E. Gaviola und P. Pringsheim, l. c., angeführt.

[2]) Die Halbmesser der Moleküle von Rhodamin B extra und Erythrosin sind nach den Angaben von Herzog und Polotzky (ZS. f. phys. Chem. **87**, 449, 1914) über die Diffusion der Farbstoffe in Wasserlösungen aus der Formel $D = \frac{RT}{N 6 \pi \eta a}$ (*) ($a$ Halbmesser der Moleküle, $\eta$ die Zähigkeit des Wassers, $D$ der Diffusionskoeffizient) berechnet. Der Halbmesser von Fluorescein ist nach der Formel (*) und $D = \frac{6.3}{\sqrt{M}}$, wo $M$ das Molekulargewicht bedeutet, berechnet. Die Größen der Halbmesser der Farbstoffmoleküle, die für Wasserlösungen ausgerechnet sind, sind auf nichtwässerige Lösungen übertragen.

Verweilzeit, $a$ den Halbmesser der Moleküle, $\eta$ die innere Reibung der Flüssigkeit.

Die Formel (6) bezieht sich auf die Rotation um nur eine Achse, weshalb $\overline{\Delta^2} = \frac{1}{3}\overline{s^2}$ ist.

Mehr oder weniger zuverlässig kann aus der Formel (6) nur die Größe $\tau/a^3$ berechnet werden; was die Größe $\tau$ selbst anbelangt, so müssen wir uns wegen der Unkenntnis der Größe $a$ mit einer groben Schätzung der Ordnung von $\tau$ begnügen. Tabelle 3 gibt eine Zusammenfassung der Werte $\tau/a^3$ und $\tau$, die nach Formel (6) ausgerechnet sind.

Wie es schon oben bemerkt wurde, können die erhaltenen Werte von $\tau$ nur näherungsweise die Ordnung dieser Größe angeben. Es sind hier die folgenden Fehlerquellen zu berücksichtigen:

1. Die völlige Unsicherheit in der Bestimmung des Halbmessers $a$, welcher in die Formel (6) in der dritten Potenz eingeht. 2. Das Idealisieren der Grundlagen der Theorie (Dipolmodell). 3. Die Annahme der Richtigkeit des Stokesschen Gesetzes für die Bewegung der Teilchen von molekularen Dimensionen. 4. Die Anwendung der Formel (6) für die Drehungswinkel beträchtlicher Größe von 12 bis 50°.

Abgesehen von allen diesen Fehlerquellen spricht doch die erhaltene Größenordnung der Zahlenwerte von $\tau$ für die prinzipielle Richtigkeit der oben angeführten Vorstellung.

Die Betrachtung der Tabelle 3 erlaubt folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Weiter (§ 6) wird gezeigt, daß die größere Fähigkeit der Moleküle die absorbierte Energie in Wärme zu verwandeln, ein die Lebensdauer verkürzender Faktor ist. In der Tat haben in der Tabelle 3 fast in allen Fällen die hell fluoreszierenden Farbstoffe ceteris paribus eine längere Verweilzeit als die schwach fluoreszierenden Farbstoffe. So ist für Rhodamin B extra in Wasser $\tau = 5{,}4 \cdot 10^{-10}$ sec, für Fluorescein $\tau > 2 \cdot 10^{-10}$ sec. für Erythrosin liegt dann $\tau$ in dem Bereiche von $1{,}4 \cdot 10^{-10}$ bis $0{,}32 \cdot 10^{-10}$ sec. Im Wasser fluoresziert Erythrosin schlechter als in Äthylalkohol; dementsprechend ist für Erythrosin B. A. und S. F. $\tau$ im Wasser $0{,}3 \cdot 10^{-10}$, im Äthylalkohol $1.2 \cdot 10^{-10}$ sec. Für diese beiden Lösungsmittel ist $\eta$ beinahe gleich.

2. Die Zunahme der Zähigkeit verlängert die Verweilzeit $\tau$. So ist in den Glycerinlösungen $\tau$ 50- bis 200 mal größer als in den Alkohol- oder Wasserlösungen. In der Homologenreihe der Alkohole beim Übergang von Methyl- zum Isobutylalkohol wächst $\tau$ von $0{,}8 \cdot 10^{-10}$ bis $2{,}8 \cdot 10^{-10}$ sec.

Über den Zusammenhang zwischen $\tau$ und der Zähigkeit $\eta$ kann man die folgende Bemerkung machen. Der Versuch ergibt, daß der Polarisationsgrad beim Wachsen von $\eta$ asymptotisch einer Grenze zustrebt. Deswegen wird der Drehungswinkel $\Delta$, von einer gewissen Größe von $\eta$ an, von der Zähigkeit praktisch unabhängig sein. Das führt uns [s. Formel (6)] zur folgenden Annahme über den Zusammenhang zwischen $\eta$ und $\tau$:

$$\tau = c + b\eta. \tag{7}$$

Wenn $\eta$ noch groß ist, wächst $\tau$ proportional mit $\eta$, die Polarisation ändert sich nicht. Bei einem bestimmten Werte von $\eta$ wird der Einfluß des ersten Gliedes $c$ merklich sein, die Polarisation sinkt mit der Abnahme von $\eta$. Der Ausdruck (7) ist selbstverständlich nur ein angenäherter, denn es ist sehr unsicher, ob die Formel (6) genügend richtig ist.

§ 3. Der Dipol rotiert um eine Achse, deren Richtung sich nicht ändert. (Der Fall eines festen Körpers.) Bei der Betrachtung des Prozesses in einem festen Körper können wir die Formel (6) der Brownschen Bewegung nicht mehr anwenden. Hier schwingen die Moleküle um die Gleichgewichtslagen, und die mit ihnen fest verbundenen Dipole beschreiben im Raume periodisch eine bestimmte Fläche. In erster Annäherung betrachten wir die Fläche als einen Kreiskegel und nehmen an, daß sich die Bewegung des Dipols als eine gleichförmige Rotation um die Achse des Kegels herausstellt.

Die Frage nach der Zeitdauer der Emission und der Absorption hat hier keine Bedeutung, weil die Berechnung des Polarisationsgrades dadurch nicht geändert wird, daß wir einmal einen einzigen Dipol haben, welcher während dieser Prozesse mit dem Durchwandern durch alle seine Lagen um die Achse fertig wird, oder das andere Mal, wenn die Absorption momentan geschieht, und wir eine Gruppe von Dipolen haben, welche den Absorptions- oder Emissionsakt in allen möglichen Lagen auf ihren Wegen trifft. Maßgebend ist nur das, daß sich während der ganzen Zeitdauer der Absorption, Verweilzeit und Emission jeder Dipol mindestens einmal um die Achse herumdreht, deshalb wird die Energie, welche in einer Lage vom Dipol absorbiert ist, in einer anderen ausgestrahlt.

Wir kehren wieder zur Fig. 1 zurück. Es sei jetzt die Achse $OI$ die Rotationsachse der Dipole $AO$, mit welcher die Dipole den Winkel $\xi$ bilden. Die Rechnung unterscheidet sich von der vorhergehenden dadurch, daß während der Verweilzeit die Dipole nicht nach allen Seiten um den Winkel $\xi$ auseinandergehen, sondern, fortwährend auf dem Kreise $ABC$ verweilend, um die Achse $OI$ rotieren; die Dichte der Endpunkte der

strahlenden Dipole wird demgemäß auf dem ganzen Kreise $ABC$ gleichmäßig.

Diese Dichte, die jetzt auf Bogeneinheit (in Radian) bezogen ist, kann man analogerweise wie die Dichte (2), § 2, berechnen und bis auf einen konstanten Faktor durch den Ausdruck

$$H'^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta) \qquad (2')$$

wiedergeben.

Die Komponenten des elektrischen Vektors $H'$ der Strahlung des Dipols nach den Achsen I, II, III sind:

$$H'_{\mathrm{I}} = H'\cos\xi; \quad H'_{\mathrm{II}} = H'\sin\xi\cos\eta; \quad H'_{\mathrm{III}} = H'\sin\xi\sin\eta.$$

Wir projizieren jede von diesen Komponenten auf die Achsen $Z$ und $X$ und bezeichnen die Projektion $H'_{\mathrm{I}}$ auf die $Z$-Achse durch $Z_{\mathrm{I}}$, $H'_{\mathrm{I}}$ auf die $X$-Achse durch $X_{\mathrm{I}}$ usw. Alsdann:

$$\begin{aligned} Z_{\mathrm{I}} &= H'\cos\xi\cos\theta & X_{\mathrm{I}} &= H'\cos\xi\sin\theta\cos\varphi \\ Z_{\mathrm{II}} &= -H'\sin\xi\sin\theta\cos\eta & X_{\mathrm{II}} &= H'\sin\xi\cos\theta\cos\eta\cos\varphi \\ Z_{\mathrm{III}} &= 0 & X_{\mathrm{III}} &= -H'\sin\xi\sin\eta\sin\varphi. \end{aligned}$$

Um die Größen $A_z$ und $A_x$ zu finden, muß man die Ausdrücke $(Z_{\mathrm{I}}+Z_{\mathrm{II}}+Z_{\mathrm{III}})^2$ und $(X_{\mathrm{I}}+X_{\mathrm{II}}+X_{\mathrm{III}})^2$ bilden, dieselben mit der Anzahl der entsprechenden Dipole multiplizieren und die gefundenen Ausdrücke über den Winkel $\eta$ für alle Lagen der Dipole auf dem Kreise $ABC$ im Moment der Emission und über die Halbkugel $(\theta, \varphi)$ für alle Lagen der Achse I integrieren. Wir finden:

$$\begin{aligned} A_z &= H'^2H^2\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}(\cos\xi\cos\theta - \sin\xi\sin\theta\cos\eta)^2(\cos^2\xi\cos^2\theta \\ &\qquad + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,d\eta \\ &= \tfrac{4}{15}\pi^2H'^2H^2(3\cos^4\xi + 2\sin^2\xi\cos^2\xi + 2\sin^4\xi). \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A_x &= H'^2H^2\int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}(\cos\xi\sin\theta\cos\varphi + \sin\xi\cos\theta\cos\varphi\cos\eta \\ &\quad - \sin\xi\sin\varphi\sin\eta)^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta)\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\,d\eta \\ &= \tfrac{2}{15}\pi^2H'^2H^2(2\cos^4\xi + 8\sin^2\xi\cos^2\xi + 3\sin^4\xi). \end{aligned}$$

Woraus der Polarisationsgrad:

$$P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x} = \frac{4 - 4\,\mathrm{tg}^2\xi + \mathrm{tg}^4\xi}{8 + 12\,\mathrm{tg}^2\xi + 7\,\mathrm{tg}^4\xi}. \qquad (11)$$

Die schon betrachteten Fälle [1]) werden auch als Spezialfälle aus der Formel (II) erhalten.

1. Die Achse des Dipols fällt mit der Rotationsachse zusammen. Der Dipol ist unbeweglich. $\angle \xi = 0$; $P = 50$ Proz.

2. Die Rotationsachse und die Achse des Dipols stehen senkrecht aufeinander. $\angle \xi = 90^0$; $P = \frac{1}{7} \simeq 14{,}3$ Proz.

Der Verlauf der Funktion (II) ist in der Fig. 4, welche nach den Angaben der Tabelle 4 gezeichnet ist, ausgeführt.

Tabelle 4.

| $\angle \xi$ | 0° | 10° | 20° | 30° | 40° | 50° | 54° 44′ | 60° | 70° | 80° | 90° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $P$ in Proz. | 50,0 | 46,8 | 35,9 | 21,7 | 8,4 | 0,9 | 0,0 | 0,9 | 5,2 | 11,9 | 14,3 |

Die erhaltenen Resultate erlauben eine einfache Interpretation der von A. Carrelli und P. Pringsheim [2]) entdeckten Phosphoreszenzpolarisation in festen Schichten zu geben. Die absolute Größe der Polarisation wurde in den Versuchen der genannten Forscher gleich 23 Proz., und sie blieb ungeändert beim Übergang von der Beobachtung der Fluoreszenz zur Beobachtung der Phosphoreszenz, obwohl die Phosphoreszenz bis $3 \cdot 10^{-3}$ sec dauerte. Indem in festen Medien der den Polarisationsgrad bestimmende Winkel $\xi$ nur durch die Temperatur des Körpers, die mechanischen Eigenschaften der Farbstoffmoleküle und durch die Kräfte, welche sie aufeinander ausüben, bedingt ist und von der Zeitdauer $\tau$ gar nicht abhängt, so ist die letztere Tatsache ganz verständlich. Die absolute Größe des beobachteten Polarisationsgrades (23 Proz.) entspricht einem Winkel $\xi = 28^0$.

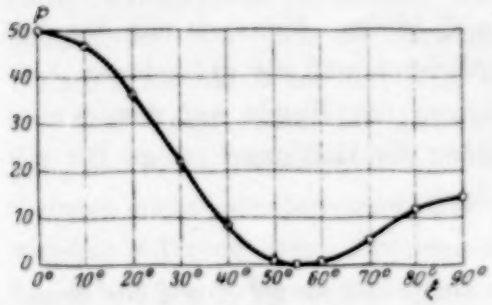


Fig. 4.

§ 4. Ableitung der allgemeinen Formel, welche den Polarisationsgrad als Funktion der Schwingungswinkel und des Drehungswinkels des Dipols ausdrückt. Der zu betrachtende Fall ist als Verallgemeinerung der beiden vorhergehenden anzusehen. Die Absorption erfolgt, wenn der Dipol um eine Achse rotiert, mit welcher er den Winkel $\xi$ bildet, alsdann dreht sich die Achse selbst um einen

[1]) R. W. Wood, l. c. S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.
[2]) A. Carrelli und P. Pringsheim, l. c.

Winkel $\varkappa$ und es beginnt die Lichtemission, indem jetzt der Dipol mit der Rotationsachse den Winkel $\xi'$ bildet.

Wir kehren wieder zur Fig. 1 zurück. Es sei OI die Anfangsrichtung der Rotationsachse. Nach dem Ausdruck (2'), § 3, wird die Zahl der angeregten Dipole, die um die Achse $OI$ rotieren (wobei ihre Endpunkte sich auf dem Kreise $ABC$ befinden), durch den Ausdruck gegeben:

$$n = 2\pi H^2(\cos^2\xi\cos^2\theta + \tfrac{1}{2}\sin^2\xi\sin^2\theta). \qquad (2'')$$

Während der Verweilzeit haben sich die Achsen der einzelnen Gruppen der Dipole um den Winkel $\varkappa$ gedreht, indem ihre Endpunkte in

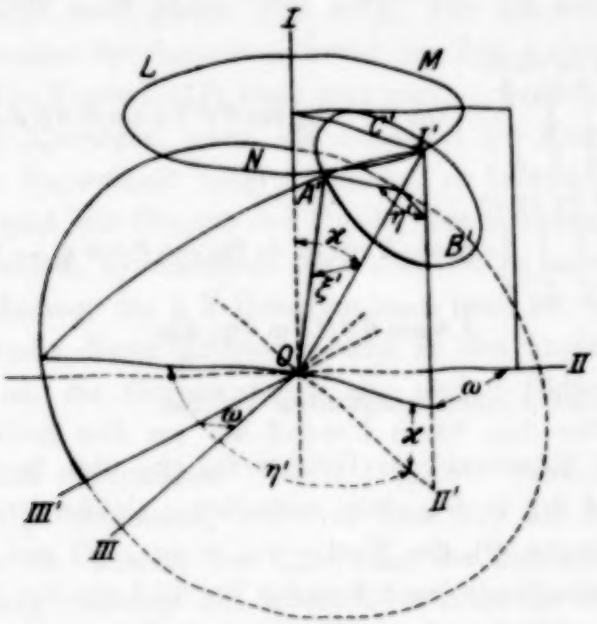



Fig. 5.

bezug auf die Richtung OI Lagen auf dem Kreise $LMN$ (Fig. 5) eingenommen haben. Die Dipole selbst bilden jetzt mit den Rotationsachsen den Winkel $\xi'$. Wir nehmen ein neues geradwinkliges Koordinatensystem I' II' III' (II' liegt in der I I'-Ebene. III' wird dann in der Ebene II III liegen).

Es sei $H'$ die Amplitude des elektrischen Vektors der Emission des Strahlers. Dann werden ihre Komponenten nach den Achsen I', II' und III':

$$H'_{I'} = H'\cos\xi'; \quad H'_{II'} = H'\sin\xi'\cos\eta_1; \quad H'_{III'} = H'\sin\xi'\sin\eta_1. \qquad (8)$$

Den Sinn der Buchstaben liest man aus der Fig. 5 ab. Wenn wir die Summen der Projektionen der Vektoren $H'_{I'}$, $H'_{II'}$ und $H'_{III'}$ auf die

Koordinatenachsen I, II, III mit $\mathfrak{H}_\mathrm{I}$, $\mathfrak{H}_\mathrm{II}$ und $\mathfrak{H}_\mathrm{III}$ bezeichnen, so bekommen wir:

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{H}_\mathrm{I} &= H'_\psi \cos\varkappa - H'_\mathrm{II'} \sin\varkappa,\\ \mathfrak{H}_\mathrm{II} &= H'_\psi \sin\varkappa\cos\omega + H'_\mathrm{II'}\cos\varkappa\cos\omega - H'_\mathrm{III'}\sin\omega,\\ \mathfrak{H}_\mathrm{III} &= H'_\psi \sin\varkappa\sin\omega + H'_\mathrm{II'}\cos\varkappa\sin\omega + H'_\mathrm{III'}\cos\omega.\end{aligned}\right\} \quad (9)$$

Die Summen der Projektionen der Vektoren $\mathfrak{H}_\mathrm{I}$, $\mathfrak{H}_\mathrm{II}$ und $\mathfrak{H}_\mathrm{III}$ auf die Achsen $Z$ und $X$ bezeichnen wir mit $H'_z$ und $H'_x$. Dann finden wir (Fig. 1):

$$H'_z = \mathfrak{H}_\mathrm{I}\cos\theta - \mathfrak{H}_\mathrm{II}\sin\theta,$$

$$H'_x = \mathfrak{H}_\mathrm{I}\sin\theta\cos\varphi + \mathfrak{H}_\mathrm{II}\cos\theta\cos\varphi - \mathfrak{H}_\mathrm{III}\sin\varphi.$$

Deswegen

$$A_z = \int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} (\mathfrak{H}_\mathrm{I}\cos\theta - \mathfrak{H}_\mathrm{II}\sin\theta)^2\, k\, n\sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, d\eta_1\, d\omega.$$

$$A_x = \int_0^{\pi/2}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} (\mathfrak{H}_\mathrm{I}\sin\theta\cos\varphi + \mathfrak{H}_\mathrm{II}\cos\theta\cos\varphi - \mathfrak{H}_\mathrm{III}\sin\varphi)^2 \cdot k\, n\sin\theta\, d\theta\, d\varphi\, d\eta_1\, d\omega.$$

Hier bedeutet $k$ einen konstanten Faktor.

Nach dem Einsetzen der Größen $\mathfrak{H}_\mathrm{I}$, $\mathfrak{H}_\mathrm{II}$ und $\mathfrak{H}_\mathrm{III}$ aus den Gleichungen (9) und der in denselben enthaltenen Größen $H'_\psi$, $H'_\mathrm{II'}$ und $H'_\mathrm{III'}$ aus den Gleichungen (8), des Wertes von $n$ aus (2″) und nach dem Ausführen aller Integrationen (nach $\theta$ und $\varphi$ für die Lage der Achse I, nach $\eta_1$ für die Lage des Dipols auf dem Kreise $A'B'C'$ im Moment der Emission und nach $\omega$ für die Lage des Endpunktes der Achse I′ auf dem Kreise $LMN$) erhalten wir folgende Ausdrücke für $A_z$ und $A_x$:

$$A_z = \frac{4\pi^4 k}{15} H^2 H'^2 [4\cos^2\xi\cos^2\xi'(3\cos^2\varkappa + \sin^2\varkappa) + 2\cos^2\xi\sin^2\xi'(3\sin^2\varkappa + \cos^2\varkappa + 1) + 2\sin^2\xi\cos^2\xi'(4\sin^2\varkappa + 2\cos^2\varkappa) + \sin^2\xi\sin^2\xi'(4\cos^2\varkappa + 2\sin^2\varkappa + 4)].$$

$$A_x = \frac{4\pi^4 k}{15} H^2 H'^2 [4\cos^2\xi\cos^2\xi'(\cos^2\varkappa + 2\sin^2\varkappa) + 2\cos^2\xi\sin^2\xi'(\sin^2\varkappa + 2\cos^2\varkappa + 2) + 2\sin^2\xi\cos^2\xi'(3\sin^2\varkappa + 4\cos^2\varkappa) + \sin^2\xi\sin^2\xi'(3\cos^2\varkappa + 4\sin^2\varkappa + 3)].$$

Woraus die Formel (III):

$$\left.\begin{aligned} P = [&4\cos^2\xi\cos^2\xi'(2\cos^2\varkappa - \sin^2\varkappa) + 2\cos^2\xi\sin^2\xi'(2\sin^2\varkappa - \cos^2\varkappa - 1)\\ &+ 2\sin^2\xi\cos^2\xi'(\sin^2\varkappa - 2\cos^2\varkappa) + \sin^2\xi\sin^2\xi'(\cos^2\varkappa - 2\sin^2\varkappa + 1)]:\\ [&4\cos^2\xi\cos^2\xi'(4\cos^2\varkappa + 3\sin^2\varkappa) + 2\cos^2\xi\sin^2\xi'(4\sin^2\varkappa + 3\cos^2\varkappa + 3)\\ &+ 2\sin^2\xi\cos^2\xi'(7\sin^2\varkappa + 6\cos^2\varkappa) + \sin^2\xi\sin^2\xi'(7\cos^2\varkappa + 6\sin^2\varkappa + 7)] \end{aligned}\right\} \quad \text{(III)}$$

Die oben erhaltenen Formeln (I) und (II) sind Spezialfälle der Formel (III). Wenn wir $\xi = \xi' = 0$ setzen, so bekommen wir die Formel (I). Bei $\xi = \xi'$ und $\varkappa = 0$ erhalten wir die Formel (II).

Die Formel (III) kann benutzt werden: 1. Um den Polarisationsgrad in festen Schichten zu bestimmen, wenn die Verweilzeit so groß ist, daß der Winkel $\varkappa$ nicht mehr gleich Null wird. Für den betrachteten Fall (wenn die Temperatur der Schicht während der Zeit $\tau$ sich nicht ändert) ist $\xi = \xi'$. 2. Die Formel (III) kann man auch anwenden, um den Vorgang in flüssigen Lösungen, wenn die Zeitdauer der Emission und Absorption mit der Verweilzeit vergleichbar ist, zu betrachten. . Während der Absorption geht die Gruppe der Dipole, deren Anfangslage mit der Achse I zusammenfiel, symmetrisch nach allen Seiten auseinander. Auf Grund des am Anfang des § 3 Gesagten kann man bei der Berechnung der Zahl der Dipole dieser Gruppe, welche in den angeregten Zustand übergegangen sind, die Gruppe durch eine andere fiktive ersetzen, in welcher jedes Glied sich um die Achse I dreht und mit dieser Achse einen mit der Zeit wachsenden Winkel $\xi$ bildet. Analogerweise kann man den Winkel $\xi'$ bestimmen, nur muß man hier als Anfangslage die Lage der Dipole im Moment des Einsetzens der Lichtemission wählen. Der Zusammenhang zwischen den effektiven Werten der Winkel $\xi$ und $\xi'$ und dem Drehungswinkel des Dipols während der Absorptions- und Emissionszeitdauer wird jedoch ein ziemlich komplizierter sein.

§ 5. Einfluß der Zähigkeit und der Temperatur der Lösung auf die Polarisation des Fluoreszenzlichtes bei verschiedenen Farbstoffen. Die Formel (6), § 2, erlaubt uns eine Vorstellung über die Geschwindigkeit der Änderung des Drehungswinkels und folglich auch des Polarisationsgrades bei der Änderung der Zähigkeit und der Temperatur des Lösungsmittels zu bilden. In der Tat erhalten wir aus (6):

$$\left.\begin{aligned} \frac{d\overline{\Delta^2}}{d\xi} &= \frac{1}{a^3}\frac{d}{d\xi}\left(\frac{R}{N}\frac{T\tau}{4\pi\eta}\right)\\ \text{und}\qquad \frac{d\overline{\Delta^2}}{dT} &= \frac{1}{a^3}\frac{d}{dT}\left(\frac{R}{N}\frac{T\tau}{4\pi\eta}\right). \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

Gesetzt, daß die Änderung der Größe $\tau$ bei der Zähigkeits- und Temperaturänderung des Lösungsmittels zwar einen individuellen Charakter haben kann, daß sie sich aber nicht so stark bei verschiedenen Farbstoffen unterscheidet, um den Einfluß des ersten Faktors der rechten Seite der Gleichungen (10) zu maskieren, müssen wir eine raschere Änderung des Polarisationsgrades bei Farbstoffen mit kleinem Molekülhalbmesser erwarten. Mit Hilfe der früheren Angaben[1]) über die Änderung des Polarisationsgrades in Glycerinlösungen bei Temperaturerhöhung erhalten wir:

Tabelle 5.

| Nr. | Farbstoff | Halbmesser | $P_{10^0}$ in Proz. | $P_{90^0}$ in Proz. | $P_{10^0} - P_{90^0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Erythrosin . . | $5{,}3 \cdot 10^{-8}$ cm | 36 | 23 | 13 |
| 2 | Eosingelb . . | 4,9 | 35 | 16 | 19 |
| 3 | Magdalarot . . | 4,0 | 34 | 13 | 21 |
| 4 | Fluorescein . . | 3,7 | 34 | 2 | 32 |

Auf eine ausführlichere Untersuchung dieser Frage verzichten wir vorläufig.

§ 6. Einfluß der Konzentration. Die Zunahme der Konzentration führt einen neuen, den Polarisationsgrad ändernden Faktor ein, die Zusammenstöße der Farbstoffmoleküle miteinander.

Infolge eines höheren Molekulargewichts des Farbstoffs wird der Drehungswinkel des Dipols als Resultante der Zusammenstöße der Moleküle miteinander viel größer als bei Zusammenstößen der Farbstoffmoleküle mit den Molekülen des Lösungsmittels. Ein Zusammenstoß der Farbstoffmoleküle miteinander ist einigen nacheinander folgenden Zusammenstößen der Moleküle des Lösungsmittels, welche in einer und derselben Richtung geschehen, und vielen Zusammenstößen, welche in allen Richtungen erfolgen, äquivalent. Von diesem Standpunkt aus ist die Konzentrationszunahme an und für sich als ein depolarisierender Faktor zu betrachten.

Bei den Zusammenstößen finden aber auch sekundäre Prozesse statt. Ein Teil der Zusammenstöße ist von einer Umwandlung der bei der Anregung absorbierten Energie in Wärme begleitet. Die Drehungswinkel der ausgelöschten Moleküle fallen aus der Berechnung des Polarisationsgrades gänzlich heraus.

---

[1]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

Die Verweilzeit aller angeregten Moleküle eines und desselben Farbstoffs schwankt im allgemeinen um einen gewissen Mittelwert $\tau$. Das Fluoreszenzlicht, welches von langlebenden Molekülen emittiert wird, ist offenbar nach allem oben Gesagten weniger stark polarisiert als das Licht, welches von den Molekülen herkommt, die eine kurze Lebensdauer haben. Andererseits sind die Moleküle mit relativ größerem $\tau$ einer größeren Wahrscheinlichkeit der Auslöschung ausgesetzt. Es ist demgemäß selbstverständlich, daß bei Vermehrung der Zusammenstöße von Molekülen des Farbstoffs miteinander vor allem die langlebenden Moleküle, die stark zur Depolarisation beitragen, ausgelöscht werden. Dementsprechend wird die Polarisation bei Erhöhung der Konzentration vermehrt. In solcher Weise ist das Löschen der Fluoreszenz durch die Zusammenstöße als ein polarisierender Faktor zu betrachten.

Die Zahl der ausgelöschten Moleküle kann man grob folgendermaßen ausdrücken: $\varkappa k l(\tau)$. Hier bedeutet $\varkappa$ einen Bruch, der angibt, welcher Teil der Zusammenstöße vom Auslöschen begleitet ist, $k$ die Zahl der Zusammenstöße auf der Weglängeneinheit, $l(\tau)$ den Weg, welcher während der Verweilzeit von den Farbstoffmolekülen durchlaufen wird.

Die Zahl der „depolarisierten" Moleküle (d. h. der Farbstoffmoleküle, welche mit anderen Farbstoffmolekülen Zusammenstöße erlitten haben, aber nicht ausgelöscht sind) wird $(1 - \varkappa) k l(\tau)$ sein. Die Gesamtheit der Moleküle dieser Gruppe gibt ein unpolarisiertes Fluoreszenzlicht.

Der Verlauf des Einflusses der Konzentration hängt vom Faktor $\varkappa$ ab. Wenn $\varkappa \ll 1$ ist, wird die Zahl der erloschenen Moleküle $\varkappa k l(\tau)$ nicht groß sein, und man kann den polarisierenden Einfluß der Zusammenstöße vernachlässigen; dagegen wird die Zahl der „depolarisierten" Moleküle $(1 - \varkappa) k l(\tau)$ beträchtlich. Die Fluoreszenz wird depolarisiert. Wenn aber $\varkappa$ nicht weit von Eins entfernt ist, fehlen die „depolarisierten" strahlenden Moleküle fast gänzlich, und mit der Vergrößerung der Konzentration kann sich sogar der Polarisationsgrad erhöhen.

Eine depolarisierende Wirkung der höheren Konzentrationen kann man fast bei allen hell fluoreszierenden Farbstoffen in Glycerinlösungen beobachten.

Als Beispiel, in welchem man die polarisierende Wirkung der Stöße erkennen kann, dient das Rhodamin B extra und das Rhodamin S extra. Es wurde von uns schon gezeigt[1]), daß in konzentrierten Lösungen von

[1]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c.

diesen Rhodaminen in Glycerin der Polarisationsgrad im Gegensatz zu den anderen Farbstoffen sich bei der Temperaturerhöhung nicht vermindert. Die Erscheinung wurde als eine anomale betrachtet. Jedoch ruft eine Temperaturerhöhung bei Rhodamin B und S extra eine sehr merkliche Abnahme der Helligkeit der Fluoreszenz hervor. Dies weist auf die Zunahme des Faktors $\varkappa$ hin, was eben die Erscheinung erklärt. Die frühere Erklärung[1]), die auf der Abnahme des Einflusses der sekundären Fluoreszenz beruhte, bleibt bestehen, erschöpft aber, wie es schon damals betont wurde, die Erscheinung nicht völlig. Eine gewisse Abnahme der Polarisation in Rhodamin, welche bei der Erwärmung von verdünnten Lösungen[1]) beobachtet wurde, hängt, von diesem Standpunkt aus betrachtet, davon ab, daß bei solchen Konzentrationen die Zahl der Zusammenstöße zwischen den Farbstoffmolekülen geringer wird.

Dieselben Vorstellungen erlauben die empirische Regel zu erklären, welche von S. J. Wawilow und dem Verfasser bezüglich der Polarisation des Fluoreszenzlichtes in Wasserlösungen (bei Konzentrationen von der Größenordnung $10^{-5}$ g/cm$^3$) gefunden wurde. Gemäß dieser Regel zeigen bei den angeführten Versuchsbedingungen die hell fluoreszierenden Farbstoffe eine nahe bei Null liegende oder gar keine Polarisation. Im Gegenteil ist der Polarisationsgrad bei den schwach fluoreszierenden Farbstoffen beträchtlich[2]). Von unserem Standpunkt aus wirken bei den letzteren

---

[1]) W. L. Lewschin, l. c.

[2]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c. S. 139. Die erwähnte Regel bezog sich auf Wasserlösungen und Konzentrationen von der Größenordnung $10^{-5}$ g/cm$^3$, und bei diesen Bedingungen, bei gleicher Konzentration der Farbstoffe und einem und demselben Lösungsmittel, gilt diese Regel ausnahmslos. Selbstverständlich ist daran nicht zu zweifeln, daß, wenn die Versuche mit einzelnen Farbstoffen unter unvergleichbaren Bedingungen (z. B. verschiedene Lösungsmittel mit ganz verschiedener Zähigkeit) ausgeführt werden, sich leicht widersprechende Tatsachen auffinden lassen werden. Eben in dieser unrichtigen allgemeinen Form ist unsere Regel von F. Weigert und G. Käppler (ZS. f. Phys. **25**, 103, 1924) aufgefaßt worden.

Nebenbei sei bemerkt, daß die genannten Forscher in derselben Arbeit „unsere" Meinung, welche wir jedoch niemals ausgesprochen haben, erfolgreich bestreiten, nämlich: Bezüglich der Erscheinung der Fluoreszenzpolarisation wurde von uns die Zähigkeit der kolloiden Lösungen (S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, l. c. S. 143) als „scheinbare" und die Zähigkeit der nichtkolloiden Lösungen als „echte" aus dem Grunde bezeichnet, daß sehr große Zähigkeit der ersteren nicht von einem hohen Polarisationsgrad begleitet wird, was aber bei den nichtkolloiden Lösungen immer vorkommt (unter den in jener Arbeit genannten Versuchsbedingungen). Unsere Beobachtungen wurden von A. Carrelli und P. Pringsheim (ZS. f. Phys. **18**, 320, 1923) und A. Carrelli (Lincei Rend. (5) **33**, 21, 1924, Nr. 1) bestätigt. F. Weigert und G. Käppler schreiben uns eine sonderbare Idee zu, auf Grund des Polarisationsgrades der Fluoreszenz

schon die Lösungsmoleküle selbst stark auslöschend, so daß bis zum Moment der Emission nur die Moleküle mit sehr kleinem $\tau$ noch vorhanden bleiben können. Dadurch eben werden sowohl der hohe Polarisationsgrad bei schwach fluoreszierenden Farbstoffen, wie die kleinen Werte für $\tau$ bei Erythrosin (Tabelle 3) erklärt.

Eine ausführliche Bearbeitung der hier entwickelten Anschauungen muß eine neue Methode zur Bestimmung sowohl der Größe $\tau$, als auch der Größe $\varkappa$[1]) liefern. Die betreffenden Berechnungen sind im Gange. Schon jetzt kann man aber sagen, daß die Anwesenheit einer merklichen Depolarisation bei Konzentrationen von der Größenordnung $10^{-4}$ g/cm$^3$, während das erste Auslöschen der Fluoreszenz erst bei Konzentrationen von der Ordnung $10^{-3}$ g/cm$^3$ bemerkbar wird, darauf hinweist, daß bei der Mehrzahl der hell fluoreszierenden Farbstoffe $\varkappa$ nur einen kleinen Bruch bildet.

Endlich muß man bei sehr hohen Konzentrationen noch die Möglichkeit der Assoziation der Moleküle untereinander, welche ihre Beweglichkeit vermindert und den Polarisationsgrad erhöht, in Betracht ziehen.

Anmerkung bei der Korrektur. In der soeben erschienenen Arbeit (C. R., 23. Febr. 1925) gibt F. Perrin auch eine Theorie der polarisierten Fluoreszenz in Lösungen. Er betrachtet die Moleküle als Kreisoszillatoren (Oscillateur circulaire). Die Drehung ihrer Rotationsebene ist durch die Gesetze der Brownschen Bewegung bestimmt. In formeller Hinsicht ist der Kreisoszillator dem rotierenden Dipol, der schon von S. J. Wawilow und Verfasser (s. § 1) betrachtet wurde, fast gleichwertig. Der maximale Polarisationsgrad, den man mit dem Kreisoszillator erhalten kann, ist 14,3 Proz., und deswegen ist dieses Modell für die Erklärung der experimentell bestimmten Polarisationsgrade (die in einigen Fällen nahe bei 40 Proz. liegen) untauglich.

---

eine allgemeine Einteilung der Lösungsmittel in solche, welche eine „echte" und in solche, die eine „scheinbare" Zähigkeit besitzen, machen zu wollen; dabei soll die Zugehörigkeit zu der einen oder zu der anderen Klasse nicht durch die Kolloidität oder Unkolloidität des Systems, sondern nur durch die absolute Größe des Polarisationsgrades bestimmt sein, unabhängig von den Bedingungen, bei welchen dieser Polarisationsgrad beobachtet wurde (F. Weigert und G. Käppler, l. c. S. 102, 103, 109). In unserer Arbeit wurde unsere Idee exakt formuliert. Die Untersuchung der Erscheinung der Polarisation in Kolloidlösungen bildet den Gegenstand einer speziellen Arbeit, welche demnächst publiziert werden soll.

[1]) S. J. Wawilow (ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925) hat schon einige Berechnungen der Zeit $\tau$ aus den Beobachtungen über das Auslöschen der Fluoreszenz in konzentrierten Lösungen durchgeführt.

Bei Vergleich seiner Theorie mit einigen Ergebnissen des Verfassers benutzt F. Perrin irrtümlicherweise für den Polarisationsgrad die Größe $P = \frac{A_z - A_x}{A_z}$ anstatt des Ausdrucks (6), § 2, $P = \frac{A_z - A_x}{A_z + A_x}$, dem die experimentellen Zahlen entsprechen. Deswegen ist die gute Übereinstimmung seiner Theorie mit meinen experimentellen Zahlen nur eine zufällige.

Die vorliegende Arbeit wurde im Moskauer Institut für Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Professor P. P. Lasareff, bin ich für seine stets wohlwollende Gesinnung zum besten Danke verpflichtet. Ebenso spreche ich den Herren Prof. A. J. Batschinsky und Prof. S. J. Wawilow für ihre stete liebenswürdige Aufmerksamkeit und ihr Interesse während der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichen Dank aus.

Moskau, Institut für Physik und Biophysik (früher Physikalisches Laboratorium des Moskauer Wissenschaftlichen Instituts).

# Über die Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt.

Von **M. Reich** und **F. Fischer** in Göttingen.

Mit acht Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1925.)

**Die Stromverteilung im Innern eines wechselstromdurchflossenen Leiters von elliptischem und rechteckigem Querschnitt wird mit Hilfe von eingeführten Sonden nach einer Kompensationsmethode gemessen. Auf die gleiche Weise wird ferner die Stromverteilung des Rückstromes in dem ein Kabel umgebenden leitenden Medium an einem kleinen Modell nach Größe und Phase ermittelt.**

Zur Erleichterung der Navigation bei unsichtigem Wetter werden Leitkabel benutzt, das sind einadrige Kabel, die auf dem Meeresgrund liegen und von einer Station am Lande aus mit Wechselstrom gespeist werden. Das Ende des Kabels steht mit dem Wasser in leitender Verbindung. Die Schiffe sind mit Empfangsapparaten ausgerüstet, welche auf das magnetische Wechselfeld des Kabels ansprechen und so ein Fahren längs des Kabels ermöglichen. In dem das Kabel umgebenden Wasser besteht ein Rückstrom, dessen Intensität dicht am Kabel am größten ist und mit der Entfernung abnimmt. Auch die Phase dieses Rückstromes ändert sich mit der Entfernung vom Kabel. Wir haben für den Rückstrom also eine dem Skineffekt analoge Erscheinung, nur mit dem Unterschied, daß hier die Oberfläche, an der die Stromintensität am größten ist, im Innern des Leiters, nämlich an der zylindrischen Oberfläche des Kabels, liegt. Umgibt das Wasser das Kabel symmetrisch, so läßt sich die Stromverteilung berechnen, wie J. J. Thomson[1]) und O. Oldenberg[2]) gezeigt haben. Liegt jedoch das Kabel auf dem sehr schlecht leitenden Meeresgrund, und ist die Tiefe des Wassers verhältnismäßig gering, so treten Verzerrungen des Rückstromfeldes auf, welche eine mathematische Behandlung des Problems sehr erschweren.

In vorliegender Arbeit werden experimentell Größe und Phase des Rückstromes in Abhängigkeit von der Entfernung bestimmt, und zwar an einem verkleinerten Modell. Voran gehen einige Versuche über Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt, da dieses dem ersten verwandte Problem bisher weder experimentell erschöpfend noch theoretisch einwandfrei behandelt worden ist.

---

[1]) Recent researches in electricity and magnetism, Oxford 1893, S. 262.

[2]) Arch. f. Elektrot. **9**, 289, 1920.

Die Stromverdrängung in Leitern mit rundem Querschnitt ist in vollkommener Strenge, zuerst von Lord Kelvin, behandelt worden. Intensität und Phase ändern sich mit dem Abstand von der Oberfläche nach Formeln, welche die Frequenz des Wechselstromes, die Leitfähigkeit, die Permeabilität und den Durchmesser des Leiters enthalten. Für einen Leiter mit elliptischem Querschnitt hat Lampa[1]) die Rechnung durchgeführt. Zur Lösung der Gleichungen nimmt er jedoch eine Vereinfachung vor, welche die axiale Symmetrie zur Voraussetzung hat. Daher ergibt sich auch das Resultat, daß die Stromverteilung hier dasselbe Gesetz befolgt, wie in einem kreisrunden Draht aus gleichem Material, dessen Durchmesser gleich ist der Breite des Bandes. Edwards[2]) und Press[3]), welche das Problem für rechteckigen Querschnitt behandelten,

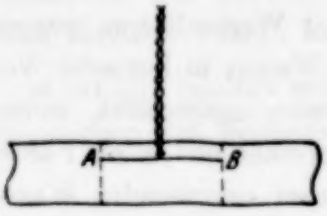



Fig. 1.

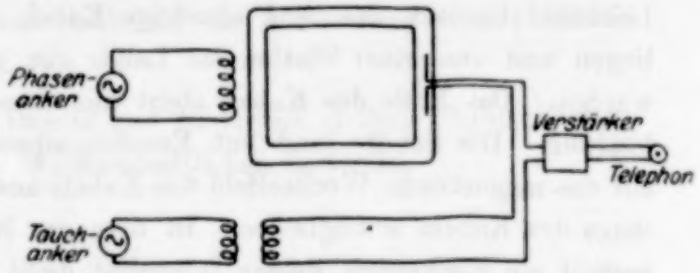



Fig. 2.

machten ebenfalls unzulässige Vereinfachungen; letzterer nahm z. B. an, daß die Stromdichte in der äußeren Grenzschicht konstant sei. Wie die Versuche zeigen, ist diese Annahme keineswegs berechtigt.

Versuchsanordnung: Zur Messung der Stromintensität im Innern des Leiters wurden eingeführte Sonden benutzt. H. Busch[4]) hat in einer ausführlichen Arbeit im Anschluß an Versuche von H. True[5]), der die Erdströme in der Umgebung einer Sendeantenne mit Sonden durchgemessen hat, die Sondenmeßmethode erörtert und gezeigt, unter welchen Bedingungen damit einwandfreie Resultate erhalten werden. Busch hat die Methode auch praktisch zur Demonstration des Skineffektes in einem Leiter mit kreisförmigem Querschnitt angewendet. Der zu untersuchende Leiter erhält dazu auf eine Strecke einen Längsschlitz; in diesen wird ein isolierter Draht $AB$ (Fig. 1) hineingeführt, der an seinen Enden mit dem zu untersuchenden Leiter verbunden ist. Die

[1]) Wien. Ber. **123** [2a], 2313, 1914.
[2]) Phys. Rev. **33**, 184, 1911.
[3]) Ebenda **8**, 417, 1916.
[4]) Jahrb. d. drahtl. Telegr. **8**, 554, 1914.
[5]) Ebenda **5**, 125, 1911.

Mitte des Drahtes ist unterbrochen und erhält zwei gut verdrillte Zuleitungen, welche zu einem Wechselstrom-Kompensationsapparat führen. Die mit diesem zu messende Spannung ist dann gleich dem Linienintegral der elektrischen Feldstärke zwischen den beiden Kontaktstellen.

Als Kompensationsapparat diente hier die Frankesche Maschine, im Prinzip ein Wechselstromgenerator mit rotierendem Feld und zwei Ankern, einem drehbaren „Phasenanker" und einem durch Heben und Senken verstellbaren „Tauchanker". Vom Phasenanker wurde ein schwacher Strom durch die Primärwicklung eines Transformators geschickt. Um diese Wicklung lag als einzige Sekundärwicklung ein dicker Kupferbügel, der in seinem geraden Teile den zu untersuchenden Leiter mit verschiedenen Schlitzen enthielt. Der Sondenspannung wurde die stark geschwächte Spannung des Tauchankers in Serie mit einem Telephon (unter Zwischenschaltung eines Verstärkers) entgegengeschaltet. Der Sondendraht war an der Kante eines Glimmerstreifens festgekittet; seine Tauchtiefe wurde mit einem Katheto-meter bestimmt.

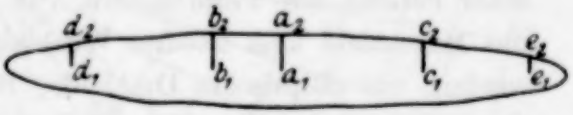



Fig. 3.

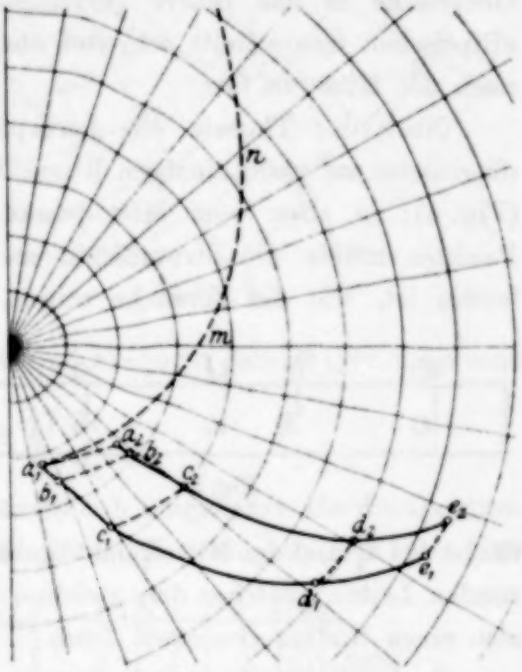



Fig. 4.

A. Leiter mit elliptischem Querschnitt. Fig. 3 zeigt den Querschnitt des Leiters und der Schlitze in 1,5facher natürlicher Größe; der Leiter besteht aus Kupfer, die Achsen sind 40 bzw. 5 mm groß; die Schlitze liegen in 0, 5, 10, 15 und 17,5 mm Entfernung von der kleinen Achse. In Fig. 4 sind die mit Wechselstrom von 500 Perioden erhaltenen Resultate in Polarkoordinaten eingezeichnet. Intensität und Phase sind aus der Entfernung vom Mittelpunkt und dem zugehörigen Winkel zu ersehen. Die Stromverteilung in der großen Achse von innen nach außen fortschreitend ist dargestellt durch die Kurve $a_1 b_1 c_1 d_1 e_1$, die Stromintensität an der Oberfläche von der Mitte nach dem Rande zu durch die Kurve $a_2 b_2 c_2 d_2 e_2$; die Stromintensität in der kurzen Achse ist dem-

nach durch die punktierte Linie $a_1 a_2$ gegeben, usf. Man ersieht also, daß die Stromdichte von Punkt zu Punkt sowohl nach Größe wie auch nach Phase verschieden ist. Es gibt also — im Gegensatz zum runden Querschnitt — keine Kurven konstanter komplexer Stromdichte; die Kurven konstanter momentaner Stromdichte ändern im Laufe einer Periode ihre Gestalt; daraus folgt, daß auch die magnetischen Kraftlinien während einer Periode ihre Form ändern. In irgend einem Raumpunkt ist also das Magnetfeld kein lineares Wechselfeld, wie beim runden Querschnitt, sondern ein elliptisches Drehfeld. Bei einem Leiter mit kreisförmigem Querschnitt kann der Skineffekt dargestellt werden als eine von der Oberfläche in das Innere eindringende stark gedämpfte Welle; beim elliptischen Querschnitt schreitet die Welle von den schmalen Rändern nach der Mitte zu fort.

Nach der Theorie von Lampa müßten alle Punkte des Vektordiagramms auf einer einzigen Kurve liegen, der gestrichelten Kurve *a m n* (Fig. 4); in allen vom Mittelpunkt der Ellipse gleich weit entfernten Punkten müßte die Stromdichte nach Größe und Phase dieselbe sein; beides ist, wie die Versuche zeigen, nicht der Fall. Es ist ferner die Änderung der Intensität nach Größe und Phase bei weitem nicht so stark, als sie nach Lampa sein müßte. Die Intensitätsunterschiede an der Oberfläche bei $e_2$ und im Mittelpunkt $a_1$ sind etwa die gleichen wie bei einem runden Leiter, welcher den gleichen Querschnitt hat wie der elliptische, also einen Radius von etwa 7 mm.

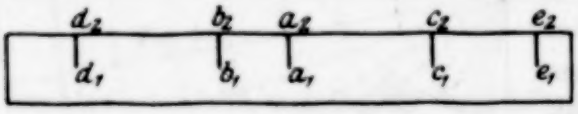



Fig. 5.

B. Leiter mit rechteckigem Querschnitt. Die Kantenlängen des Querschnitts sind 5 und 40 mm. Fig. 5 zeigt den Durchschnitt und die Lage der Schlitze in 1,5facher natürlicher Größe. Fig. 6 gibt die Resultate der Messungen. Die Stromverteilung zeigt denselben Charakter wie beim elliptischen Querschnitt. Bemerkenswert ist, daß sich auf dem Wege $c_1 b_1 a_1$ die Stromintensität fast nur nach Größe, nicht nach Phase ändert, während auf dem Wege $a_1 a_2$ die Größe nahezu konstant bleibt, aber die Phase sich ändert.

C. Die Stromverdrängung beim Rückstrome. Die Stromverteilung im Seewasser in der Umgebung eines wechselstromdurchflossenen Kabels sollte zunächst[1]) an einem kleinen Modell gemessen

[1]) Die hier mitgeteilten Versuche wurden bereits im Herbst 1923 abgeschlossen. Wir hatten noch Versuche an einem Kabel in der Ostsee begonnen, mußten sie

werden. Dazu mußte zunächst untersucht werden, welche Parameter den kleineren Dimensionen entsprechend verändert werden müssen, um einen den Verhältnissen im großen entsprechenden Funktionsverlauf zu erhalten. Die Lösungen der Differentialgleichungen für die Stromverteilung in einem Leiter mit dem Radius $r$ haben das Argument $r\sqrt{\sigma\mu\omega}$, worin $\sigma$ die Leitfähigkeit, $\mu$ die Permeabilität und $\omega$ die Kreisfrequenz des Wechselstromes bedeuten. Hat man also zwei Leiter mit verschiedenen Materialkonstanten und verschiedenen Dimensionen, so wird die Stromverdrängung in beiden den gleichen Verlauf zeigen, wenn

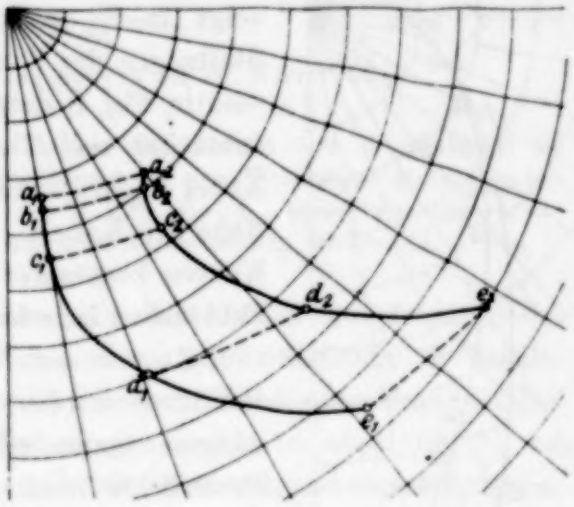



Fig. 6.

$$r_1\sqrt{\sigma_1\mu_1\omega_1} = r_2\sqrt{\sigma_2\mu_2\omega_2}$$

ist. Behalten also z. B. Permeabilität und Frequenz ihre Werte, dann muß

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{\sigma_2}{\sigma_1}}$$

sein, d. h. die Lineardimensionen müssen sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den Leitfähigkeiten verhalten. Nehmen wir also statt See-

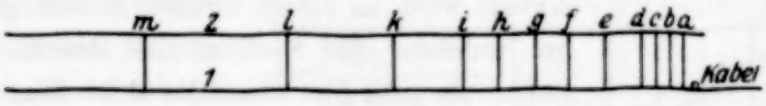



Fig. 7.

wasser vom spezifischen Widerstand $10^{11}$ Quecksilber vom spezifischen Widerstand $0{,}558 \cdot 10^6$, so wird 1 m im Seewasser etwa 1 mm im Quecksilber entsprechen. Die Folgerung gilt allerdings nicht in voller Strenge, da der veränderte kapazitive Nebenschluß dabei nicht berücksichtigt ist.

Auf dem Grunde einer Glasschale von 60 × 40 cm wurde ein emaillierter Kupferdraht von 0,5 mm Durchmesser befestigt und mit einer Quecksilberschicht von 8 mm Höhe überdeckt. Das freie Ende des

jedoch leider unterbrechen und hatten noch keine Gelegenheit, sie wieder aufzunehmen. Inzwischen sind die gleichen Versuche von C. V. Drysdale und S. Butterworth ausgeführt und veröffentlicht worden (Phil. Trans. **224**, 95, 141, 1924).

„Kabels“ war durch eine Nickelelektrode mit dem Quecksilber leitend verbunden; die andere Zuleitung des Stromes zum Quecksilber geschah ebenfalls durch eine Nickelelektrode. Die Rückstromdichte wurde mit der gleichen Sonde gemessen wie bei den obigen Versuchen. Fig. 7 zeigt in $^3/_4$ natürlicher Größe die jeweiligen Stellungen der Sonde zum Kabel. Die Resultate sind in Fig. 8 dargestellt. Man sieht, wie sich Intensität und Phase mit der Entfernung vom Kabel ändern, und zwar besonders in nächster Nähe des Kabels. Auch hier gibt es also keine Kurven konstanter Stromdichte, das magnetische Feld ändert innerhalb einer Periode seine Gestalt.

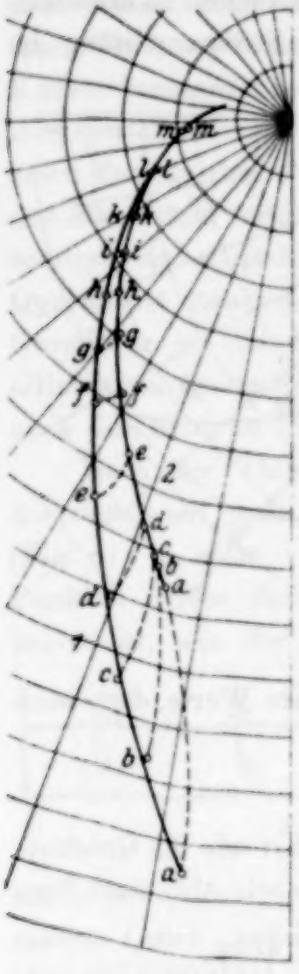


Fig. 8.

Zusammenfassung. In wechselstromdurchflossenen Leitern von elliptischem und rechteckigem Querschnitt wird die Verteilung der Stromdichte nach Größe und Phase gemessen. Im Gegensatz zum Leiter mit rundem Querschnitt gibt es hier keine Kurven, in denen die Stromdichte sowohl nach Größe wie nach Phase denselben Wert hat. Daher ändert das magnetische Feld innerhalb einer Periode seine Gestalt.

Der Rückstrom in einem leitenden Medium in der Umgebung eines wechselstromführenden Kabels wird an einem kleinen Modell gemessen, bei welchem das Medium aus Quecksilber besteht. Es gibt hier ebenfalls keine Kurven konstanter komplexer Stromdichte, das magnetische Feld ändert innerhalb einer Periode seine Gestalt.

Göttingen, Institut für angewandte Elektrizität.

# Über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes.

Von **Th. Sexl** in Wien.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 18. März 1925.)

**Eine Anwendung der Lorentzschen Theorie der elektrischen Leitfähigkeit in Metallen auf den Einfluß, den die Gasbeladung auf den Widerstand eines Drahtes ausübt, liefert die Formel $w = w_0\,(1 + \alpha\,.\,VT)$, die die bisherigen experimentellen Ergebnisse qualitativ und quantitativ richtig wiedergibt.**

§ 1. Zweck der Untersuchung. Bekanntlich kämpft die Elektronentheorie in Metallen derzeit mit einem eigentümlichen Zwiespalt. Während die einfache Drudesche Theorie zum Wiedemann-Franz-Gesetz führte, ergaben die strengeren Rechnungen Lorentz einen um $^2/_3$ zu kleinen Wert. Um die daraus sich ergebende Vieldeutigkeit einzuschränken, sollen im nachfolgenden die aus der Lorentzschen Theorie folgenden Aussagen über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes dargelegt werden.

§ 2. Experimentelle Ergebnisse über die Widerstandsänderung eines Drahtes mit seiner Gasbeladung. Diese finden sich hauptsächlich in zwei Arbeiten von F. Fischer[1]) und K. Siebel[2]). Fischer untersucht die Widerstandsänderung eines elektrolytisch mit Wasserstoff beladenen Palladiumdrahts. Seine Ergebnisse veranschaulicht nebenstehendes Diagramm, das seiner Arbeit (S. 518) entnommen ist. Er findet also in einem Intervall von 0 bis 30 Volumteilen Gasbeladung (VT, d. h. Vielfachen des Drahtvolumens, das Drahtvolumen selbst als Einheit genommen) einen immer schwächer werdenden Anstieg, der bei einer Beladung von 30 VT in einen linearen übergeht, um dann bei einer

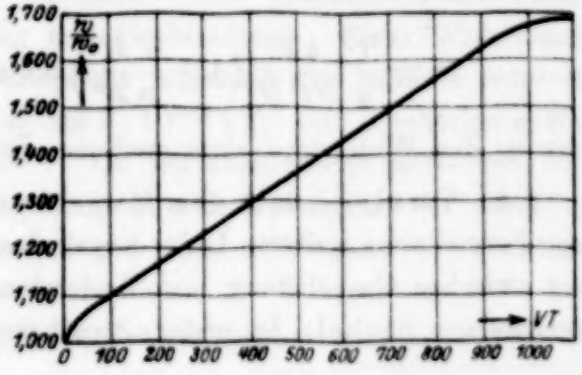



Fig. 1.

[1]) F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906.
[2]) K. Siebel, ZS. f. Phys. **4**, 288, 1921.

Beladung von 950 VT einem Grenzwert zuzustreben. Der lineare Zusammenhang in dem Intervall 30 bis 950 VT wird durch die Formel

$$w = w_0\,(1{,}0292 + 0{,}000668\,.\,\mathrm{VT})$$

wiedergegeben, wenn $w_0$ den Anfangswiderstand des unbeladenen Drahtes bedeutet.

Siebel untersucht den Einfluß von Luft-, $CO_2$-, $SO_2$- und $NH_3$-Absorption auf den elektrischen Widerstand eines Kohlefadens. Er findet, daß der Widerstand in erster Annäherung nur von der Größe der absorbierten Gasmenge, nicht von ihrer chemischen Natur abhängt.

Zusammengefaßt ergibt sich also: 1. Die Widerstandsänderung hängt in erster Annäherung nur von der Größe der gelösten Gasmenge ab; 2. der Zusammenhang zwischen Gasbeladung und Widerstandsänderung ist innerhalb gewisser Grenzen linear.

§ 3. Aufstellung der aus der Lorentzschen Theorie folgenden Formel. Wir gehen von der Annahme aus, daß der Draht homogen mit Gas beladen sei und der Einfluß der Gasbeladung einfach darin bestehe, daß die sekundliche Anzahl der Zusammenstöße der freien Elektronen mit den Metallatomen um die Anzahl der Zusammenstöße mit den Gasmolekülen (-Atomen) vermehrt werde. Zusammenstöße der freien Elektronen untereinander werden vernachlässigt. In dem Lorentzschen[1]) Ansatz ist also $nR^2$ durch $n'R'^2 + nR^2$ zu ersetzen; die weitere Durchrechnung verläuft, wie leicht zu übersehen, analog wie bei Lorentz[2]). Man erhält für den elektrischen Widerstand eines homogenen gasbeladenen Drahtes den Ausdruck:

$$w = \frac{l}{q}\,\frac{kT}{Ne^2D}\left(1 + \frac{n'R'^2}{nR^2}\right) = w_0\cdot\left[1 + \frac{n'}{n}\left(\frac{R'}{R}\right)^2\right],$$

wenn $w_0$ den Widerstand eines gasfreien Drahtes bedeutet[3]).

§ 4. Vergleich mit dem Experiment. Rein qualitativ liefert obige Formel ohne weiteres 1. das Ergebnis von Fischer: Der Zusammenhang zwischen Gasbeladung und Widerstandsänderung ist linear; 2. das Ergebnis von Siebel: In erster Annäherung spielt nur die Größe der

---

[1]) H. A. Lorentz, The Theory of Electrons. II. Ed. 1916, S. 270. Gleichung (56).

[2]) $n$ = Anzahl der Metallatome in der Volumeneinheit; $n'$ = Anzahl der absorbierten Gasatome in der Volumeneinheit; $R$ = Radius eines Metallatoms + Elektrons; $R'$ = Radius eines absorbierten Gasatoms + Elektrons.

[3]) $l$ = Länge; $q$ = Querschnitt; $N$ = Anzahl der freien Elektronen in der Volumeneinheit; $D$ = Diffusionskoeffizient der Elektronen.

gelösten Gasmenge eine Rolle[1]). Zur quantitativen Prüfung schreiben wir obige Formel in der Form $\frac{w}{w_0} = 1 + \alpha . VT$, wo $\alpha$ von $\frac{R'}{R}$ und von der Art, wie das Gas absorbiert wird, abhängt. Die Frage, ob Wasserstoff atomar, molekular oder als Ion absorbiert wird, ist noch nicht eindeutig gelöst. Wir erhalten demgemäß für $\alpha$ bei Palladium-Wasserstoff die folgenden Grenzen: 0,00041 und 0,00082. Da Fischer den Wert 0,000668 findet, ist auch die quantitative Übereinstimmung eine vorzügliche. Rückschlüsse aus diesem Werte dürften aber kaum eindeutig sein.

§ 5. Folgerungen. Die Lorentzsche Formel für die elektrische Leitfähigkeit von Metallen dürfte somit, da sie nach sinngemäßer Erweiterung auch den Einfluß der absorbierten Gase richtig wiederzugeben vermag, zum mindesten sehr angenähert gelten. Es würde dann folgen, daß die Lorentzschen Vorstellungen die Wärmeleitfähigkeit in Metallen um $^2/_3$ zu klein ergeben, eine Folgerung, zu der auch kürzlich Frenkel[2]) von ganz anderen Gesichtspunkten aus gelangte.

Außerdem spricht das gewonnene Ergebnis eindeutig für die Anschauung, daß es sich bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium um eine feste Lösung handelt, in Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten Versuchen M. Yamadas[3]).

§ 6. Zusatz. In einer demnächst in dieser Zeitschrift erscheinenden Arbeit untersucht H. Kleine am h. o. Institute die Widerstandsänderung eines Platindrahts in Abhängigkeit von seiner Gasbeladung, indem er den Draht durch Glühen im Hochvakuum entgast. Er findet ebenso wie Fischer innerhalb gewisser Grenzen einen linearen Zusammenhang zwischen Widerstandsänderung und Gasbeladung. Einer Widerstandsänderung von $1 . 10^{-4}$ Ohm entspricht innerhalb des linearen Intervalls eine Änderung der Gasbeladung um $3 . 10^{-2}$ VT. Der zugehörige $\alpha$-Wert berechnet sich zu etwa $3 . 10^{-3}$. Da der theoretische $\alpha$-Wert $8 . 10^{-4}$ ist, kann die Übereinstimmung auch hier in Anbetracht der durch das Glühen im Hochvakuum geschaffenen noch nicht ganz überblickbaren Verhältnisse befriedigend genannt werden.

Universität Wien, III. physikalisches Institut. Februar 1925.

---

[1]) Der Faktor $\left(\frac{R'}{R}\right)^2$ verhält sich bei den von Siebel untersuchten Gasen $NH_3$, $SO_2$, $CO_2$ und Luft nach einer Angabe in Landolt-Börnstein (1912) wie 1 : 1,1 : 1,3 : 1,4, nach einer anderen wie 1 : 1,1 : 3,3 : 3,1.

[2]) J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

[3]) M. Yamada, Phil. Mag. **45**, 241, 1923.

# Die Struktur des Kobaltspektrums.

Von **M. A. Catalán** aus Madrid, zurzeit in München, und **K. Bechert** in München.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 19. März 1925.)

**In Übereinstimmung mit F. M. Walters finden wir im Co-Bogenspektrum geradzahlige Struktur. — Es werden Dublett-, Quartett-, Sextetterme nachgewiesen. Der Grundterm ist ein *f*-Term des Quartettsystems (bestätigt durch Absorptionsaufnahmen von v. Angerer und Joos). Alle Terme sind verkehrt; das magnetische Moment des Co-Atoms beträgt im Grundzustand sechs Bohrsche Magnetonen. Eine neue Form des Auswahlprinzips für die Azimutalquantenzahl wird angegeben. Das Niveauschema des Spektrums zeigt große Ähnlichkeit mit dem des Fe; die Terme sind auffallend regelmäßig gelagert. Zusammen sind bis jetzt 517 Linien eingeordnet.**

F. M. Walters[1]) hat kürzlich eine Note veröffentlicht, in der er als erster 12 Multipletts im Kobaltspektrum angibt; es gelang ihm, eine Anzahl Linien als Kombinationen zwischen zwei *p*-, zwei *d*-, zwei *f*-, einem $\bar{f}$- und einem *g*-Term zu erklären. Alle diese Terme gehören nach Walters dem Quartettsystem an, wie auch aus den Zeemanmessungen von Rybár[2]) hervorgeht. Einer der zwei genannten *f*-Terme stellt nach Walters wahrscheinlich das tiefste Energieniveau des Co-Atoms dar.

Gleichzeitig mit Walters und unabhängig von ihm sind wir im wesentlichen zu denselben Resultaten gekommen: Wir haben bis jetzt 517 Linien in 93 Multipletts zusammengefaßt. Den Schlüssel zur Lösung des Spektrums gab das infrarote Multiplett $p^1 d^1$ zwischen $\lambda$ 6551 und $\lambda$ 7085; in diesem Gebiet liegt eine auffallende Gruppe von starken und temperaturbeständigen Linien, die sich alle, soweit sie im Kingschen[3]) Ofen gleiches Verhalten zeigen, zu einem einzigen Multiplett ordnen lassen.

Wesentlich erleichtert wurde die Arbeit durch die soeben erwähnten Messungen von King: an Wellenlängenmessungen benutzten wir die Tabellen von Kiess und Meggers[4]) im Roten, dann die von Dhein[5]) [manchmal auch die von Krebs[6]) und Stüting[7])] bis zu ihrem Ende im Violetten und von da an Exners und Haschecks[8]) Messungen; Zeemaneffekte liegen vor von Rybár[2]).

---

[1]) Walters, Journ. Washington Acad., October 1924.
[2]) Rybár, Phys. ZS. **12**, 889, 1911.
[3]) King, Contributions Mt. Wils. Obs. No. 108 und No. 181.
[4]) Kiess und Meggers, Sc. Pap. Bur. Stand. **14**, 637, 1918/19.
[5]) Dhein, ZS. wiss. Phot. **19**, 289, 1920.
[6]) Krebs, ebenda **16**, 292, 1917.
[7]) Stüting, Diss. Bonn 1909.
[8]) Exner-Haschek, Spektren der Elemente bei normalem Druck, Leipzig und Wien, Deuticke, 1911.

Zur allgemeinen Orientierung dient eine Zusammenstellung der analysierten Multipletts (wegen der Bezeichnung vgl. weiter unten).

Tabelle 1. Verzeichnis aller Multipletts.

| Nr. | Bezeichnung | Nr. | Bezeichnung | Nr. | Bezeichnung |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | $P^1?\,D^1$ | 29 | $f^2\,\bar{f}^2$ | 59 | $f^2\,G^2$ |
| 2 | $P^1?\,D^2$ | 30 | $f^2\,\bar{f}^3$ | 60 | $F^1\,d^1$ |
| 3 | $P^1?\,\bar{F}^1$ | 31* | $f^1\,g^1$ | 61 | $F^1\,d^2$ |
| 3a | $P^1?\,\bar{F}^2$ | 32 | $f^1\,g^2$ | 62 | $F^1\,d^3$ |
| 4 | $F^1\,D^1$ | 33 | $f^1\,g^3$ | 63 | $F^1\,\bar{f}^1$ |
| 5 | $F^1\,D^2$ | 34* | $f^2\,g^1$ | 64 | $F^1\,\bar{f}^2$ |
| 6 | $F^1\,\bar{F}^1$ | 35 | $f^2\,g^2$ | 65 | $F^1\,\bar{f}^3$ |
| 7 | $F^1\,\bar{F}^2$ | 36 | $f^2\,g^3$ | 66 | $F^1\,g^1$ |
| 8 | $F^1\,G^1$ | 37 | $p^1\,D^2$ | 67 | $F^1\,g^2$ |
| 9 | $F^1\,G^2$ | 38 | $p^2\,D^1$ | 68 | $F^1\,\bar{\varphi}^1?$ |
| 10* | $p^1\,d^1$ | 39 | $p^2\,D^2$ | 69 | $f^1\,\delta^1$ |
| 11* | $p^1\,d^2$ | 40 | $p^1\,\bar{F}^1$ | 70 | $f^2\,\delta^1$ |
| 12 | $p^1\,d^3$ | 41 | $p^2\,\bar{F}^1$ | 71 | $f^1\,\bar{\varphi}^1$ |
| 13* | $p^2\,d^1$ | 42 | $p^2\,\bar{F}^2$ | 72 | $f^2\,\bar{\varphi}^1$ |
| 14* | $p^2\,d^2$ | 43 | $P^1?\,d^1$ | 73 | $f^1\,\gamma^1$ |
| 15 | $p^2\,d^3$ | 44 | $P^1?\,d^2$ | 74 | $f^2\,\gamma^1$ |
| 16 | $p^1\,\bar{f}^1$ | 45 | $P^1?\,d^3$ | 75 | $d^1\,f^3$ |
| 16a | $p^1\,\bar{f}^3$ | 46 | $P^1?\,\bar{f}^1$ | 76 | $\bar{f}^1\,f^3$ |
| 17 | $p^2\,\bar{f}^1$ | 47 | $P^1?\,\bar{f}^2$ | 77 | $g^1\,f^3$ |
| 18 | $p^2\,\bar{f}^2$ | 47a | $P^1?\,\bar{f}^3$ | 78 | $d^2\,f^3$ |
| 18a | $p^2\,\bar{f}^3$ | 48 | $f^1\,D^1$ | 79 | $\bar{f}^2\,f^3$ |
| 19* | $f^1\,d^1$ | 49 | $f^1\,D^2$ | 80 | $g^2\,f^3$ |
| 20* | $f^1\,d^2$ | 50 | $f^2\,D^1$ | 81 | $\delta^1\,\varphi^1$ |
| 21 | $f^1\,d^3$ | 51 | $f^2\,D^2$ | 82 | $\bar{\varphi}^1\,\varphi^1$ |
| 22* | $f^2\,d^1$ | 52 | $f^1\,\bar{F}^1$ | 83 | $\gamma^1\,\varphi^1$ |
| 23* | $f^2\,d^2$ | 53 | $f^1\,\bar{F}^2$ | 84 | $\bar{F}^1\,f^3$ |
| 24 | $f^2\,d^3$ | 54 | $f^2\,\bar{F}^1$ | 85 | $G^1\,f^3$ |
| 25* | $f^1\,\bar{f}^1$ | 55 | $f^2\,\bar{F}^2$ | 85a | $G^2\,f^3$ |
| 26 | $f^1\,\bar{f}^2$ | 56 | $f^1\,G^1$ | 86 | $\delta^1\,f^3$ |
| 27 | $f^1\,\bar{f}^3$ | 57 | $f^1\,G^2$ | 87 | $\bar{\varphi}^1\,f^3$ |
| 28* | $f^2\,\bar{f}^1$ | 58 | $f^2\,G^1$ | 88 | $\gamma^1\,f^3$ |

Die schon von Walters gefundenen Multipletts sind durch * bezeichnet.

Wir greifen einige Kombinationen aus den drei bisher gefundenen Multiplizitäten (Dublett-, Quartett-, Sextettsystem) heraus; die Schreibweise ist die übliche: $\nu_{vac}$, Intensität über der Wellenzahl, $\Delta\nu$ zwischen den $\nu$-Werten. Große, kleine lateinische und kleine griechische Buchstaben bedeuten Dublett-, Quartett- und Sextetterme.

Dublettsystem.

| Multipl. 9 | | $F^1$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $^5/_2$ | | $^7/_2$ |
| $G^2$ | $^9/_2$ | | | 60 — 60 $R$ — 40 $R$ — 30 $R$ II<br>25997,25 |
| | | | | 693,89 |
| | $^7/_2$ | 60 — 50 $R$ — 30 $R$ — 20 $R$ II<br>25672,71 | 1018,43 | 25 — 30 $R$ — 20 $r$ — 20 I<br>26691,14 |

| Multipl. 5 | | $F^1$ | | |
|---|---|---|---|---|
| | | $^5/_2$ | | $^7/_2$ |
| $D^2$ | $^5/_2$ | 4 — 9 — 7 — 3 II A<br>27631,68 | 1018,32 | 60 $r$ — 40 $R$ — 30 $R$ — 20 II<br>28650,00 |
| | | 782,60 | | |
| | $^3/_2$ | 50 $R$ — 40 $R$ — 20 $R$ — 15 II<br>28414,28 | | |

Die zu den $\nu_{vac}$ gehörigen Wellenlängenwerte finden sich in dem Verzeichnis aller eingeordneten Co-Linien. Über den Wellenzahlen stehen die von King angegebenen Intensitäten und die Temperaturklasse (in römischen Ziffern); da das gesamte Verhalten einer Linie von niedriger bis zu hoher Temperatur für die Erkennung der Kombination, der sie angehört, von wesentlicher Bedeutung ist, schreiben wir alle Intensitätswerte an (in der Reihenfolge, wie sie King einhält: Bogen, hohe, mittlere, tiefe Temperatur). Wegen der Numerierung der Multipletts vgl. Tabelle 1.

Interkombination: Dublett-Quartettsystem.

| Multipl. 59 | | $f^2$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | $^3/_2$ | $^5/_2$ | $^7/_2$ | $^9/_2$ |
| $G^2$ | $^9/_2$ | | | 80 $R$ — 80 $R$ — 50 $R$ — 30 $r$ II<br>29297,06 | 8 — 8 $r$ — 8 — 10 I<br>659,82 29956,88 |
| | | | | 693,83 | 693,86 |
| | $^7/_2$ | 40 $r$ — 40 $R$ — 30 $R$ — 20 II<br>29443,38 | 547,51 | 10 — 8 $r$ — 8 — 8 I<br>29990,89 | ber. [1] |

[1]) ber. = berechnet.

Quartettsystem.

| Multipl. 15 | $p^2$ | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | $^1/_2$ | | $^3/_2$ | | $^5/_2$ |
| $d^3$ $^7/_2$ | | | | | 15—15—12—6 II<br>24465,09 |
| | | | | | 696,78 |
| $^5/_2$ | | | 8—7—6—3 II<br>24571,85 | 590,02 | 10—10—10—3 II<br>25161,87 |
| | | | 481,82 | | 481,80 |
| $^3/_2$ | 6—6—6—2 II<br>24632,09 | 421,58 | 6—5—4—2 II<br>25053,67 | 590,00 | 4—5—5—1 III<br>25643,67 |
| | 274,01 | | 274,04 | | |
| $^1/_2$ | 7—6—5—2 II<br>24906,10 | 421,61 | 3—3—3—1 II<br>25327,71 | | |

Interkombinationen: Quartett-Sextettsystem.

| Multipl. 74 | $f^2$ | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^3/_2$ | | $^5/_2$ | | $^7/_2$ | | $^9/_2$ |
| $^{13}/_2$ | | | | | | | |
| $^{11}/_2$ | | | | | | | (1)<br>22085,95 |
| | | | | | | | 368,74 |
| $^9/_2$ | | | | | (2)<br>21794,98 | 659,71 | 22454,69 |
| | | | | | 294,37 | | 294,46 |
| $^7/_2$ | | | (3)<br>21541,93 | 547,42 | (1)<br>22089,35 | 659,80 | (1)<br>22749,15 |
| | | | 217,83 | | 217,99 | | |
| $^5/_2$ | (1)<br>21374,13 | 385,63 | (1)<br>21759,76 | 547,58 | (1 u)<br>22307,34 | | |
| | 147,73 | | 147,67 | | | | |
| $^3/_2$ | (1)<br>21521,86 | 385,57 | (1)<br>21907,43 | | | | |

Für dieses Multiplett stehen keine Kingschen Intensitätsmessungen zur Verfügung, so daß wir uns mit den Dheinschen Angaben begnügen müssen, die aber hier wahrscheinlich, wenigstens teilweise, unrichtig sind.

| Multipl. 73 | $f^1$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | $^3/_2$ | $^5/_2$ | $^7/_2$ | $^9/_2$ |
| $\gamma^1$ $^{13}/_2$ | | | | |
| $^{11}/_2$ | | | | 15—20 *R*—20 *R*—15 *r* I<br>25568,62 |
| $^9/_2$ | | | 10—15 *R*—15 *R*—12 I<br>25121,55 | ber. |
| $^7/_2$ | | 10—10 *r*—10 *r*—10 I<br>24825,12 | ber. | ber. |
| $^5/_2$ | 8—10 *r*—10—10 I<br>24640,41 | ber. | ber. | |
| $^3/_2$ | ber. | ber. | | |

Die beiden $f$-Terme sind vollständig sicher; $f^1$ stellt das Grundniveau des Atoms dar, $f^2$ liegt etwa 3000 $cm^{-1}$ davon entfernt; $\gamma^1$ (Sextettsystem) ist beiden Multipletts gemeinsam. Man beachte den Unterschied in der Intensität: für $f^2\gamma^1$ scheinen alle Linien ungefähr gleich schwach zu sein; in der Kombination $f^1\gamma^1$ ist nur die Diagonale vorhanden, aber mit beträchtlicher Intensität.

Sextettsystem.

| Multiplett 84 | $\gamma^1$ | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $^3/_2$ | $^5/_2$ | $^7/_2$ | $^9/_2$ | $^{11}/_2$ | $^{13}/_2$ |
| $\gamma^1$ $^{11}/_2$ | | | | ber. | 2—1 IV 25—12—8—3 I<br>20107,21 430,74 20537,9<br>547,06 | |
| $^9/_2$ | | | (1 u) 2—3—2 III 25—12—5—1 III<br>19990,96 294,39 20285,35 368,92 20654,27<br>483,77 483,83 | | | |
| $^7/_2$ | | (1) 2—1—tr III 20—10—5—1 III<br>20256,93 217,80 20474,73 294,45 20769,18<br>383,72 383,80 | | | | |
| $^5/_2$ | | 3—1—tr III 15—8—4—1 III<br>20640,65 217,88 20858,53<br>274,02 | | | | |
| $^3/_2$ | 2—1—tr III 10—6—3—tr III<br>20767,03 147,64 20914,67<br>163,72 | | | | | |
| $^1/_2$ | 6—4—2 III<br>20930,75 | | | | | |

Eine Zusammenstellung aller gefundenen Energiestufen des Atoms bringt die folgende Termtabelle; die Termgrößen sind so normiert, daß das Grundniveau ($f_{\frac{1}{2}}^{1}$) den Wert Null erhält [1]). Über die wahre Größe des Grundniveaus können wir nichts Definitives aussagen; wir vermuten nur aus verschiedenen Gründen, daß der Zahlenwert ungefähr 65000 $cm^{-1}$ betragen wird.

Den Beweis, daß $f^1$ die Grundbahn ist, liefern die Absorptionsmessungen von v. Angerer und Joos [2]), die uns auch in manch anderer Hinsicht wertvolle Aufschlüsse gegeben haben. Nur ganz wenige von den Absorptionslinien im Ultravioletten konnten wir nicht hinreichend sicher einordnen (die Messungen von Dhein reichen leider nicht bis in dieses Gebiet); wir haben diese wenigen Linien deshalb nicht in die Tabelle der klassifizierten Linien (am Ende der Arbeit) aufgenommen. Alle übrigen Absorptionslinien gehören zu Kombinationen der zwei tiefsten Co-Terme $f^1$ und $f^2$, und zwar erscheinen von den $f^2$-Multipletts nur die stärksten Linien in Absorption.

In bester Übereinstimmung mit den Schlüssen aus dem Absorptionsspektrum steht der Befund, daß nur die drei tiefliegenden $f^1$-, $f^2$,- $F^1$-Terme umgekehrte Linien im Kingschen Ofen geben; d. h. sind die Atome durch erstmalige Anregung z. B. in einen der $d$-Zustände übergegangen, so können zwar Kombinationen sowohl mit der tiefliegenden $f$-Gruppe als auch mit den Termen $p^1$, $p^3$, $P^1$ auftreten (vgl. Termtabelle) mit ungefähr gleicher Wahrscheinlichkeit (die $p$-Kombinationen sind teilweise sehr stark) für beide Möglichkeiten, dagegen sind die kühleren, also wenig angeregten Teile des Co-Dampfes nur zur Absorption der $f$-Multipletts imstande.

Aus unserer Termordnung folgt das wichtige Ergebnis, daß alle bisher gefundenen Co-Terme verkehrt sind. O. Laporte [3]) hat bereits in seiner Fe-Arbeit auf das Überhandnehmen der verkehrten Terme von Cr bis Fe hingewiesen; wir sehen nun, daß sich Co der Reihe anschließt [4]). Teilweise verkehrte Terme haben wir nicht auffinden können. Als magnetisches Moment des Atoms in der Grundbahn erhalten

---

[1]) Der untere Index bei der Termbezeichnung ist nach dem Vorgang A. Sommerfelds die um $^1/_2$ erhöhte innere Quantenzahl, vgl. Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 593.

[2]) v. Angerer und Joos, Ann. d. Phys. **74**, 743, 1924.

[3]) O. Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 162, 1924.

[4]) Auch Ni hat nur verkehrte Terme, vgl. K. Bechert und L. A. Sommer, Sitzungsber. Bayer. Akad. (im Druck).

Tabelle 2. Termtabelle.

| Bezeichnung | Termwert | Differenzen | | | Kombinierende Terme |
|---|---|---|---|---|---|
| $f_5^1$ . . . | 0 | | | | |
| $f_4^1$ . . . | 815,98 | 815,98 | | | $D^1$, $D^2$, $F^1$, $\overline{F}^2$, $G^1$, $G^2$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^2$, $\overline{f}^3$, $g^1$, $g^2$, $g^3$, $\delta^1$, $\overline{g}^1$, $\gamma^1$ |
| $f_3^1$ . . . | 1406,83 | 590,85 | | | |
| $f_2^1$ . . . | 1809,30 | 402,47 | | | |
| $f_5^2$ . . . | 3482,76 | 659,85 | | | $D^1$, $D^2$, $F^1$, $\overline{F}^2$, $G^1$, $G^2$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^2$, $\overline{f}^3$, $g^1$, $g^2$, $g^3$, $\delta^1$, $\overline{g}^1$, $\gamma^1$ |
| $f_4^2$ . . . | 4142,61 | 547,49 | | | |
| $f_3^2$ . . . | 4690,10 | 385,65 | | | |
| $f_2^2$ . . . | 5075,75 | | | | |
| $F_4^1$ . . . | 7442,39 | 1018,38 | | | $D^1$, $D^2$, $\overline{F}^1$, $\overline{F}^2$, $G^1$, $G^2$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^2$, $\overline{f}^3$, $g^1$, $g^2$, $g^1$? |
| $F_3^1$ . . . | 8460,77 | | | | |
| $p_3^1$ . . . | 13795,41 | 240,76 | | | $D^2$, $\overline{F}^1$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^3$ |
| $p_2^1$ . . . | 14036,20 | 362,95 | | | |
| $p_1^1$ . . . | 14399,15 | | | | |
| $p_3^2$ . . . | 15183,98 | 589,96 | | | $D^1$, $D^2$, $\overline{F}^1$, $\overline{F}^2$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^2$, $\overline{f}^3$ |
| $p_2^2$ . . . | 15773,94 | 421,60 | | | |
| $p_1^2$ . . . | 16195,54 | | | | |
| $P_2^1$? . . | 16470,60 | | | | $D^1$, $D^2$ $\overline{F}^1$, $\overline{F}^2$, $d^1$, $d^2$, $d^3$, $\overline{f}^1$, $\overline{f}^2$, $\overline{f}^3$ |
| $\overline{g}_6^1$ . . . | 23611,72 | 243,89 | | | $\overline{F}^1$, $f^1$, $f^2$, $g^1$ |
| $\overline{g}_5^1$ . . . | 23855,61 | 470,44 | | | |
| $\overline{g}_4^1$ . . . | 24326,05 | | | | |
| $\delta_5^1$ . . . | 24627,78 | 407,18 | | | $f^1$, $f^2$, $g^1$ |
| $\overline{g}_3^1$ . . . | 24733,23 | 307,88 | | | |
| $\overline{g}_2^1$ . . . | 25041,11 | 191,61 | 641,55 | | |
| $\gamma_7^1$ . . . | 25137,95 | | | | $f^1$, $f^2$, $g^1$ |
| $\overline{g}_1^1$ . . . | 25232,72 | | | | |
| $\delta_4^1$ . . . | 25269,33 | | | 430,74 | |
| $\gamma_6^1$ . . . | 25568,69 | | 470,50 | | |
| $\delta_3^1$ . . . | 25739,83 | | | 368,83 | |
| $\gamma_5^1$ . . . | 25987,52 | | 323,30 | | |
| $\delta_2^1$ . . . | 26063,13 | | | 294,44 | |
| $\gamma_4^1$ . . . | 26231,95 | | 187,20 | | |
| $\delta_1^1$ . . . | 26250,33 | | | 217,94 | |
| $\gamma_3^1$ . . . | 26449,90 | | | | |
| $\gamma_2^1$ . . . | 26597,55 | | | 147,65 | |
| $f_5^1$ . . . | 28345,80 | 431,39 | | | $P^1$?, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $f_4^1$ . . . | 28777,19 | | | | |
| $g_6^1$ . . . | 28845,16 | 439,13 | | | $F^1$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $f_3^1$ . . . | 29216,32 | | 424,52 | | |
| $g_5^1$ . . . | 29269,68 | | | | |
| $d_4^1$ . . . | 29294,49 | | | | $I^1$, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $f_3^1$ . . . | 29563,05 | 346,73 | 465,41 | | |
| | | | | 654,25 | |

| Bezeichnung | Termwert | Differenzen | Kombinierende Terme |
|---|---|---|---|
| $g_4^1$ . . | 29735,09 | | |
| $d_3^1$ . . | 29948,74 | 367,81 | |
| $g_3^1$ . . | 30102,88 | 494,82 | |
| $d_2^1$ . . | 30443,56 | 298,99 | |
| $d_1^1$ . . | 30742,55 | | |
| $G_5^1$ . | 31699,61 | | $F^1$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $F_4^1$ . | 31871,09 | | $P^1?$, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$, $f^3$, $d^1$, $d^2$, $d^3$ |
| $d_4^2$ . . | 32027,42 | | $P^1?$, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $g_6^2$ . | 32430,56 | 1033,38 / 754,15 / 34,10 / 627,03 / 496,15 | $F^1$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $g_5^2$ . . | 32464,66 | | |
| $d_3^2$ . . | 32654,45 | | |
| $G_4^1$ . | 32732,99 | 708,64 | |
| $F_3^1$ . | 32781,64 | | |
| $f_6^2$ . . | 32841,91 | | $P^1?$, $F^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$, $f^3$ |
| $d_2^2$ . . | 33150,60 | | |
| $g_4^2$ . . | 33173,30 | 315,17 | |
| $G_5^2$ . | 33439,64 | 501,02 / 298,44 | $F^1$, $f^1$, $f^2$ |
| $d_1^2$ . . | 33449,04 | | |
| $D_3^1$ . | 33462,80 | 693,86 | $P^1?$, $F^1$, $p^3$, $f^1$, $f^2$ |
| $f_4^2$ . . | 33466,78 | | |
| $g_3^2$ . . | 33674,32 | 479,03 / 889,58 | |
| $f_3^2$ . . | 33945,81 | | |
| $G_4^2$ . | 34133,50 | 250,30 | |
| $f_2^2$ . . | 34196,11 | | |
| $D_2^1$ . | 34352,38 | | |
| $F_4^2$ . | 35450,51 | | $P^1?$, $F^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$ |
| $D_3^2$ . | 36092,40 | 879,28 | $P^1?$, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$ |
| $F_3^2$ . | 36329,79 | 782,66 | |
| $D_2^2$ . | 36875,06 | | |
| $d_4^3$ . . | 39649,01 | | $P^1?$, $F^1$, $p^1$, $f^1$, $f^2$ |
| $d_3^3$ . . | 40345,83 | 696,79 | |
| $d_2^3$ . . | 40827,63 | 481,80 | |
| $d_1^3$ . . | 41101,64 | 274,01 | |
| $f_5^3$ . . | 41225,4 | | $P^1?$, $F^1$, $p^1$, $p^2$, $f^1$, $f^2$ |
| $g_6^3$ . . | 41528,3 | | $f^1$, $f^2$ |
| $f_4^3$ . . | 41918,2 | 692,8 / 740,7 | |
| $g_5^3$ . . | 42269,0 | | |
| $f_3^3$ . . | 42434,0 | 515,8 | |
| $a_5$ . . | 42609,4 | | $f^1$, $f^2$ |
| $f_2^3$ . . | 42796,7 | 362,7 / 541,6 | |
| $g_4^3$ . . | 42810,6 | | |
| $g_3^3$ . . | 43199,1 | 388,8 | |
| $b_5$ . . | 43294,9 | | $f^1$, $f^2$ |

| Bezeichnung | Termwert | Differenzen | | Kombinierende Terme |
|---|---|---|---|---|
| $c_4$ . . . . . | 43847,5 | | | $f^1$, $f^2$ |
| $i_3$ . . . . . | 44201,9 | | | $f^1$, $f^2$ |
| $n_1$ . . . . . | 44453,0 | | | $f^1$, $f^2$ |
| $m$ . . . . . | 44511,4 | | | $f^1$, $f^2$ |
| $l_3$ . . . . . | 45055,2 | | | $f^1$, $f^2$ |
| $g_6^1$ . . . . . | 45675,88 | | | $\delta^1$, $\bar{g}^1$, $\gamma^1$ |
| | | 547,00 | | |
| $g_5^1$ . . . . . | 46222,88 | | | |
| | | 483,82 | | |
| $g_4^1$ . . . . . | 46706,70 | | | |
| | | 383,78 | | |
| $g_3^1$ . . . . . | 47090,48 | | | |
| | | 274,06 | | |
| $g_2^1$ . . . . . | 47364,54 | | | |
| $f_5^3$ . . . . . | 47524,42 | | | $\bar{F}^1$, $G^1$, $G^2$, $d^1$, $d^2$, $\bar{f}^1$, $\bar{f}^2$, |
| | | 163,78 | | |
| $g_1^1$ . . . . . | 47528,32 | | 677.14 | $g^1$, $g^2$, $\delta^1$, $\bar{g}^1$, $\gamma^1$ |
| $f_4^3$ . . . . . | 48201,56 | | | |
| | | | 516,90 | |
| $f_3^3$ . . . . . | 48718,46 | | | |
| | | | 359,87 | |
| $f_2^3$ . . . . . | 49078,33 | | | |

wir, da demnach $f_5^1$ das tiefste Niveau darstellt, $j \cdot g$ [$g$ = Landéscher [1]) Aufspaltungsfaktor] = $^9/_2 \cdot {}^4/_5 = 6$ (Bohrsche) Magnetonen, also dieselbe Zahl wie für Fe. Bemerkenswert erscheint, daß man von $\mu = 6$ bei Co in zwei Schritten vom Betrage $\mu = 1$ zu $\mu = 4$ für $Co^{++}$ (magnetochemischer Wert) gelangen kann [2]).

Mit den „raies ultimes" von Gramont [3]) ist für das Co-Bogenspektrum nicht viel anzufangen; von den zehn angegebenen Linien sind acht Funkenlinien, die anderen zwei, $\lambda$ 3453,5 und $\lambda$ 3405,1, haben wir eingeordnet; $\lambda$ 3453,5 ist die stärkste Linie des Spektrums und zugleich die Hauptlinie der Kombination $f^2 g^2$, gehört also nicht zum Grundterm des Spektrums, sondern erst zum nächst höheren Energieniveau, ebenso wie auch $\lambda$ 3405,1. (Entfernung vom Grundzustand rund 3000 $cm^{-1}$.)

Wie aus der Termtabelle zu sehen ist, zeigt das Co-Spektrum als Grundbahn einen Quartetterm und allgemein geradzahlige Vielfachheit; diese Tatsache ist in zweierlei Hinsicht bedeutsam: Erstens gilt demnach der Wechselsatz auch in der Eisengruppe [4]), und zweitens nimmt offenbar die Multiplizität des tiefsten Terms in regelmäßigen Schritten bei Cr

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.

[2]) Wegen anderer Schlüsse, welche die ganze Eisengruppe betreffen, vgl. M. A. Catalán, Sitzungsber. Bayer. Akad. (im Druck), wegen des analogen Verhaltens der Magnetonenzahlen bei Cr und Mn vgl. A. Sommerfeld, Atombau usw., 4. Aufl., S. 646 u. Fig. 132.

[3]) Gramont, C. R. **171**, 1106, 1920.

[4]) Ni hat wieder ungeradzahlige Terme.

beginnend ab[1]). Das Quartettsystem des Co-Spektrums ist vor den anderen Multiplizitäten (Dublett-, Sextettsystem) dadurch ausgezeichnet, daß es den tiefsten Term enthält. Die Zusammenordnung der am Schlusse der Termtabelle aufgeführten Niveaus *a* bis *n* (mit den inneren Quanten als Index) nach azimutalen Quantenzahlen steht noch nicht hinreichend fest.

Die Co-Terme erweisen sich im allgemeinen als beträchtlich weiter aufgespalten als die des Fe-Spektrums; es finden sich Differenzen bis zu 1000 $cm^{-1}$, und zwar sind die Aufspaltungen im Dublettsystem größer als die im Quartettsystem und letztere wiederum größer als die Trennungen der Sextetterme. Wieweit die Intervallregel erfüllt ist, ersieht man aus der folgenden kleinen Zusammenstellung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| $p^1$ theoretisch[2]): | 5 : 3 | beobachtet: | 3,3 : 5 |
| $p^2$ | 5 : 3 | | 5 : 3,6 |
| $d^1$ | 7 : 5 : 3 | | 6,6 : 5 : 3,0 |
| $d^2$ | 7 : 5 : 3 | | 6,3 : 5 : 3,0 |
| $d^3$ | 7 : 5 : 3 | | 7,2 : 5 : 2,8 |
| $f^1$ | 9 : 7 : 5 | | 9,7 : 7 : 4,8 |
| $f^2$ | 9 : 7 : 5 | | 8,4 : 7 : 4,9 |
| $f^3$ | 9 : 7 : 5 | | 9,2 : 7 : 4,9 |
| $\overline{f}^1$ | 9 : 7 : 5 | | 6,9 : 7 : 5,5 |
| $\overline{f}^2$ | 9 : 7 : 5 | | 4,6 : 7 : 3,7 |
| $\overline{f}^3$ | 9 : 7 : 5 | | 9,5 : 7 : 4,9 |
| $\delta^1$ | 9 : 7 : 5 : 3 | | 9,5 : 7 : 4,8 : 2,8 |
| $\overline{g}^1$ | 11 : 9 : 7 : 5 : 3 | | 4,2 : 8,1 : 7 : 5,3 : 3,3 |
| $g^1$ | 11 : 9 : 7 : 5 : 3 | | 10,0 : 8,8 : 7 : 5,0 : 3,0 |
| $g^1$ | 11 : 9 : 7 | | 8,2 : 9 : 7,1 |
| $g^2$ | 11 : 9 : 7 | | 0,4 : 9 : 6,4 |
| $g^3$ | 11 : 9 : 7 | | 12,2 : 9 : 6,5 |
| $\gamma^1$ | 13 : 11 : 9 : 7 : 5 | | 13,2 : 11,3 : 9 : 6,7 : 4,5 |

Die Intervallregel stellt also für Co nur eine sehr grobe Näherung dar, während sie für Fe[3]) fast stets mit beträchtlicher Genauigkeit gilt. Die Energiestufe bei $\nu = 16470{,}60\ cm^{-1}$ haben wir mit $P_2^1$ bezeichnet, jedoch gelang es nicht das zugehörige $P_1^1$-Niveau zu finden; wir haben hinter die Termbezeichnung ein Fragezeichen gesetzt, da wir durchaus nicht sicher sind, ob wir das Niveau nicht vielmehr als Quartett-s-Term ansprechen sollen. Die letztere Möglichkeit würde, so sonderbar sie vielleicht in Hinsicht auf die Kombinationen dieses Niveaus auf den ersten

[1]) Vgl. M. A. Catalán, Bayer. Akad., l. c.
[2]) A. Landé, ZS. f. Phys. **15**, 189, 1923.
[3]) O. Laporte, l. c.

Blick erscheinen mag, sehr gut zu der Auswahlregel für $k$ passen, die wir weiter unten angeben.

Wir bemerken noch, daß es außer den oben angegebenen Termen $p^1$, $p^2$, $P^1$, $f^1$, $f^2$, $F^1$ keine sehr tiefliegenden Niveaus im Co mehr geben dürfte, da es uns gelungen ist, alle Linien zu klassifizieren, die nach ihrem Temperaturverhalten für solch tiefe Energiestufen in Betracht kämen.

Zu der Frage des Auswahlprinzips für die azimutale Quantenzahl $k$ haben wir folgendes anzuführen [1]):

1. Für Kombinationen zwischen „isomorphen" Termen gilt $\Delta k = \pm 1$; $\Delta r = \pm 2$ haben wir nicht gefunden, so tritt z. B. die Kombination $p^1 f^1$ nicht auf, sie ist die am ehesten zu erwartende dieser Art, da $f^1$ der Grundterm des Spektrums ist.

2. Für „heteromorphe Terme" gilt $\Delta k = 0$ [Laportes [2]) Regel], aber auch $\Delta k = \pm 2$. Kombinationen der letzteren Art hat Russel [3]) als erster nachgewiesen im Ti. Laporte gibt ebenfalls derartige Multipletts, vgl. Fe I und II [4])].

3. $\Delta k = \pm 1$ für „heteromorphe" Terme haben wir nicht gefunden (ebenso wenig $\Delta k = \pm 2$ für „isomorphe" Terme, wie schon erwähnt).

Wie aus den Untersuchungen des einen von uns im Ni hervorgeht, gibt es auch Kombinationen von der Form $\Delta k = \pm 3$ zwischen isomorphen Termen, so daß wir zu folgender Auswahlregel für $k$ kommen: $\Delta k = 0, \pm 2$ (allgemein gerade) für heteromorphe Terme, $\Delta k = \pm 1, \pm 3 \ldots$ (allgemein ungerade) für isomorphe Terme [5]).

Von Landés [6]) Auswahlprinzip für $r$ (= Rumpfquantenzahl): $\Delta r = \pm 2$ erlaubt und alle anderen $r$-Übergänge verboten, haben wir eine einzige Ausnahme, welche Linie aber wahrscheinlich, wie auch aus ihrer Intensität zu schließen ist, nur zufälligerweise an der berechneten Stelle liegt; wir meinen $\lambda\,6143{,}78\ \nu_{\mathrm{Vac}}\ 16272{,}4\ F_3^1 - \overline{\varphi}_3^1$. In der Tabelle am Ende der Arbeit ist die Linie als fraglich bezeichnet.

---

[1]) Wegen der gegenseitigen Lage der gestrichenen und ungestrichenen Terme zueinander vgl. M. A. Catalán, Bayer. Akad., l. c.

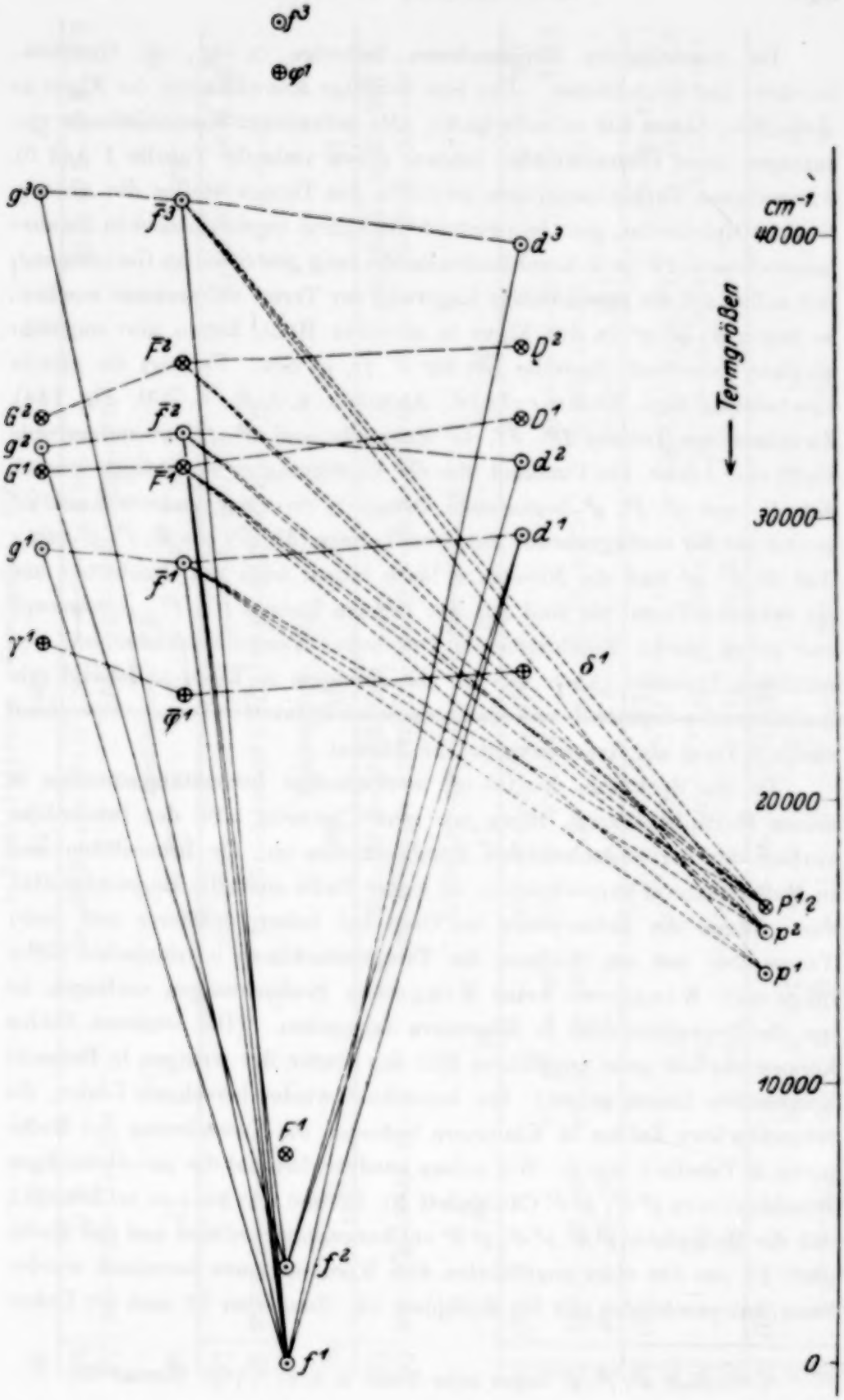
[2]) Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 166, 1924.

[3]) Russel, Science **59**, 512, 1924.

[4]) Mit Fe I und II meinen wir die erste und zweite Fe-Arbeit von Laporte, ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924, und **26**, 1, 1924.

[5]) Herr O. Laporte ist unterdes zu demselben Resultat gekommen, wie er uns brieflich mitteilte.

[6]) Landé, ZS. f. Phys. **15**, 191, 1923.


$f^3$
$\varphi^1$
$g^3$
$\bar{f}^3$
$d^3$
$F^2$
$D^2$
$G^2$
$\bar{f}^2$
$D^1$
$g^2$
$d^2$
$G^1$
$\bar{F}^1$
$d^1$
$g^1$
$\bar{f}^1$
$\gamma^1$
$\delta^1$
$\bar{\varphi}^1$
$F^1$
$f^2$
$f^1$
cm⁻¹
40000
30000
20000
10000
0
Termgrößen
$P^1_2$
$p^2$
$p^1$

Im vorstehenden Niveauschema bedeuten ⊙, ⊗, ⊕ Quartett-, Dublett- und Sextetterme. Um eine unnötige Komplikation der Figur zu vermeiden, haben wir es unterlassen, alle gefundenen Kombinationen einzutragen (eine Übersicht über letztere geben vielmehr Tabelle 1 und 5). Ausgezogene Verbindungslinien zwischen den Termen stellen die Absorptionsmultipletts dar, ganz fein gestrichelte Linien versinnbildlichen die eben besprochenen $\Delta k = 2$-Kombinationen, die lang gestrichelten Geraden endlich sollen auf die gesetzmäßige Lagerung der Terme aufmerksam machen: so liegen $\delta^1, \bar{\varphi}^1, \gamma^1$ in der Figur in gleicher Höhe, haben also ungefähr gleichen Termwert; dasselbe gilt für $d^1, \bar{f}^1, g^1$ usw. Fe zeigt die gleiche Erscheinung (vgl. Sommerfeld, Atombau, 4. Aufl., S. 700, Fig. 144). Zwischen den Termen $D^2$, $\bar{F}^2$, $G^2$ einerseits und $d^3$, $\bar{f}^3$, $g^3$ andererseits klafft eine Lücke, ein Umstand, der die Vermutung zu berechtigen scheint, daß die mit $d^3$, $\bar{f}^3$, $g^3$ beginnende Gruppe[1]) zu einer anderen Laufzahl gehört als der vorhergehende Satz von Termen ($\delta^1$, $\bar{\varphi}^1$, $\gamma^1$, $d^1$, $\bar{f}^1$, $g^1$ usw.). Auf $d^3$, $f^3$, $g^3$ und die Niveaus $a$ bis $n$ folgen noch ein Quartett-$f$- und ein Sextett-$f$-Term; sie sind mit den tiefsten Termen ($f^1$, $f^2$ ...) isomorph und geben starke Kombinationen von hoher Temperaturklasse mit den mittleren Termen. Auch hier ist die Analogie zu Eisen auffallend (ein hochliegender Septett-$d$- und ein ebensolcher Quintett-$d$-Term entsprechend einem $d$-Term als Grundbahn des Fe-Atoms).

Da das Spektrum des Co oft merkwürdige Intensitätsanomalien in seinen Multipletts zeigt, fügen wir eine Übersicht über den Intensitätsverlauf der hervorstechendsten Kombinationen an; die Intensitäten sind in Multiplettform angeschrieben, an erster Stelle steht die Bogenintensität, dann folgen die Intensitäten im Ofen bei hoher, mittlerer und tiefer Temperatur und am Schlusse die Temperaturklasse in römischer Ziffer (alles nach King); wo keine Kingschen Beobachtungen vorliegen, ist nur die Bogenintensität in Klammern angegeben. (Die letzteren Zahlen können nur ein ganz ungefähres Bild der Stärke der wenigen in Betracht kommenden Linien geben.) ber. bezeichnet wieder berechnete Linien, die fettgedruckten Zahlen in Klammern bedeuten die Numerierung der Multipletts in Tabelle 1 und 5. Wir weisen ausdrücklich auf die unvollständigen Kombinationen $p^2 d^2$, $p^1 d^3$ (Multiplett Nr. 12 und 14) hin; es sei bemerkt, daß die Multipletts $p^1 d^1$, $p^2 d^1$, $p^1 d^2$ vollkommen sicher sind und daß Multiplett 14 aus den eben angeführten drei Kombinationen berechnet werden kann; entsprechendes gilt für Multiplett 12. Sonderbar ist auch der Unter-

[1]) Oberhalb $d^3$, $\bar{f}^3$, $g^3$ liegen mehr Terme $a$, $b$, $c$ ... (vgl. Termtabelle).

## Tabelle 3. Intensitäten der Co-Multipletts.

### I. Dublettsystem. Kombination: $FD$.

| (4) | $F_3^1$ | $F_4^1$ | (3) | $F_3^1$ | $F_4^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $D_3^1$ | (1 $d$) | 30—20 $R$—15 $r$—10 II | $D_3^2$ | 4—9—7—3 II A | 60 $r$—40 $R$—30 $R$—20 II |
| $D_2^1$ | 20—20 $R$—15 $r$—15 I | | $D_2^2$ | 50 $R$—40 $R$—20 $R$—15 II | |

### Kombination: $F\bar{F}$

| (6) | $F_3^1$ | $F_4^1$ | (7) | $F_4^1$ | $F_4^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{F}_4^1$ | (1 $u$) | 25—20 $R$—15 $r$—15 I | $\bar{F}_4^2$ | 25—30 $R$—20—20 I | 80 $R$—70 $R$—50 $R$—25 II |
| $\bar{F}_3^1$ | 25—20 $R$—15 $r$—15 I | 15—15 $r$—12 $r$—12 I | $\bar{F}_3^2$ | 70 $R$—60 $R$—40 $R$—25 II | 4—5—6—4 I |

### Kombination: $FG$.

| (8) | $F_3^1$ | $F_4^1$ | (9) | $F_3^1$ | $F_4^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $G_5^1$ | | 60—60 $R$—40 $R$—20 $r$ II | $G_5^2$ | | 60—60 $R$—40 $R$—30 $R$ II |
| $G_4^1$ | 50—50 $R$—30 $R$—15 $r$ II | 25—25 $R$—15 $r$—12 II | $G_4^2$ | 60—50 $R$—30 $R$—20 $R$ II | 25—30 $R$—20 $r$—20 I |

### II. Quartettsystem. Kombination: $pd$.

| | $p_1^2$ | $p_2^2$ | $p_3^2$ | $p_1^1$ | $p_2^1$ | $p_3^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_4^1$ | (13) | | 100—80—80—80 I | (10) | | 80—60—50—50 I |
| $d_3^1$ | | 60—60—40—50 I | 50—50—40—40 I | | 40—30—20—20 I | 10—20—15—7 II A |
| $d_2^1$ | 35—35—25—25 I | 40—40—30—25 I | (3) | 10—12—10—2? III? | 10—12—10—8 I | . (1) |
| $d_1^1$ | 40—40—30—20 I | 5—5—4—2 II | | 8—10—8—7 I | 3—2—2—? III? | |
| $d_4^2$ | (14) | | 6—6—6—1 III | (11) | | 40—20—20—20 I |
| $d_3^2$ | | (1 $u$) | *ber.* | | 20—15—15—12 I | 15—15—12—8 II |
| $d_2^2$ | ber. | ber. | ber. | 15—15—12—6 II | 25—15—12—8 II | 3—?—?— IV? |
| $d_1^2$ | ber. | ber. | | 15—15—12—5 II | 4—3?—2?—1 II | |
| $d_4^3$ | (15) | | 15—15—12—6 II | (12) | | (2) |
| $d_3^3$ | | 8—7—6—3 II | 10—10—10—3 II | | ber. | ber. |
| $d_2^3$ | 6—6—6—2 II | 6—5—4—2 II | 4—5—5—1 II | ber. | ber. | ber. |
| $d_1^3$ | 7—6—5—2 II | 3—3—3—1 II | | ber. | ber. | |

Kombination: $f\,d$.

| | $f_2^2$ | $f_3^2$ | $f_4^2$ | $f_5^2$ | $f_2^1$ | $f_3^1$ | $f_4^1$ | $f_5^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_4^1$ | | (1) | 10–15*R*–15*R* –12 I | 60–60*R* –40*R*–30*R* II | | 15–15*R*–12*r* –10 I | 30*r*–30*R*–30*R* –25 I | 80*R*–80*R*–50*R* –40*R* II |
| $d_3^1$ | 5–8–8–6 I** [1]) | 15–15*R*–12*r*–8 II | 40–40*R*–30*R* –20*R* II | | 8–10*r*–10–10 I | 20*r*–20*R*–20*R* –20 I | 50*r*–50*R*–40*R* –25 II | |
| $d_2^1$ | 12–12*r*–10*r* –8 I | 25–20*R*–18*R* –15*r* II | | | 15–20*R*–20*R* –15 I | 40*r*–40*R*–30*R* –20 II | | |
| $d_1^1$ | 20–20*R*–15*R* –8 I | | | (22) | 25*r*–25*R*–20*R* –20 I | | | (19) |
| $d_4^2$ | | 7–8–8–10 I | 25*R*–25*R* –20*R*–15 I | 100*R*–100*R* –60*R*–40*R* II | | 5–5–5–4 I | 4–3–3–3 I | 10–12*R*–10*r*–5 II |
| $d_3^2$ | 8–12*r*–9–8 I | 25*r*–25*R*–20*R* –15 II | 80*R*–80*R* –50*R*–30*r* II | | ber. | 4–3–3–3 I | 12–12*R*–10*r*–5 II | |
| $d_2^2$ | 20*r*–20*R*–20*R* –15 I | 60*R*–50*R*–40*R* –25 II | | | 5–5–5–4 I | 10–8*R*–6*r*–4 II | | |
| $d_1^2$ | 25*r*–20*R*–20*R* –20 I | | | (23) | 10–8*R*–6–5 II** | | | (20) |
| $d_4^3$ | | 1 | 5 | 20 | | 1 *l* | 6 *l* | 30 *R l* |
| $d_3^3$ | 2 | 6 | 15 | | 2 *l* | 8 *l* | 20 *R l* | |
| $d_2^3$ | 5 | 10 | | | 6 *l* | 15 *r l* | | |
| $d_1^3$ | 8 | | | (24) | 10 *r l* | | | (21) |

[1]) ** bedeutet, daß die Linie doppelt eingeordnet wurde.

**Kombination: $f\bar{f}$.**

| | $f_4^2$ | $f_3^2$ | $f_2^2$ | $f_1^2$ | $f_4^1$ | $f_3^1$ | $f_2^1$ | $f_1^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{f}_0^1$ | | | (1 *u*) | 20-20*R*-15*R* -15 I | | | 20*r*-25*R*-25*R* -18 I | 100*R*-100*R* -80*R*-50*R* II |
| $\bar{f}_1^1$ | | 2-4-4-2 II A | 8-10*r*-10-10 I | 8-8*r*-8-7 I | | 15-20*R*-20*R* -20 I | 60*r*-60*R*-50*R* -30*R* II | 100*R*-100*R* -60*R*-40*r* II** |
| $\bar{f}_2^1$ | ber. | 3-8-8-7 I A | 6-8-8-8*r* I | | 12-15*R*-15*r* -15 I | 50*R*-50*R*-40 -20 II | 15-20*R*-20*R* -10 II | |
| $\bar{f}_3^1$ | 2-5-5-4 I A | 5-8-8-6 I** | | (28) | 40*R*-40*R*-30*R* -20 II | 20*r*-20*R*-20*R* -15 I | | (25) |
| $\bar{f}_0^2$ | | | 20*r*-20*R*-20*R* -15 I | 150*R*-150*R* -100*R*-60*R* II | | | 10-12*R*-10*r* -5 II | 30*R*-30*R*-20*R* -10*r* II |
| $\bar{f}_1^2$ | | 100*R*-100*R* -60*R*-40*r* II** | 60*r*-60*R*-40*R* -20*r* II | 30*r*-30*R* -20*R*-15 II | | 5-8*r*-5-3 II | 20*r*-20*R*-15*R* -8*r* II | 15*r*-15*R*-10*r* -5 II |
| $\bar{f}_2^2$ | 60*r*-60*R* -40*R*-30*r* II | 50*r*-50*R*-35*R* -20 II | 20-20*R*-15*R* -10 II | | 5-4-4-3 I | 15*r*-15*R*-12*r* -6*r* II | 15*r*-15*R*-10*r* -3 II | |
| $\bar{f}_3^2$ | 60*R*-60*R* -40*R*-25 II | 30*r*-30*R*-20*R* -15 II | | (29) | 15*r*-15*R*-12*R* 6*r* II | 12*r*-12*R*-8*r* -3 II | | (26) |
| $\bar{f}_0^3$ | | | 5 | 20 | | | 1 *l* | 30 *R l* |
| $\bar{f}_1^3$ | | 5 | 15 | 5 | | 3 *l* | 20 *R l* | 6 *l* |
| $\bar{f}_2^3$ | 5 | 10 | 5 | | 3 *l* | 15 *r l* | 8 *l* | |
| $\bar{f}_3^3$ | 8 | 5 | | (30) | 10 *r l* | 12 *R l* | | (27) |

Kombination: $fg$.

| | $f_2^2$ | $f_3^2$ | $f_4^2$ | $f_5^2$ | $f_2^1$ | $f_3^1$ | $f_4^1$ | $f_5^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $g_6^1$ | | | | 20-20$R$-15$r$ -10 II | | | | 100$R$-100$R$ -80$R$-60$R$ II |
| $g_5^1$ | | | 10-10$r$-10-9 I | 20-20$R$-15$r$ -15 I | | | 50$R$-50$R$-40$R$ -30$r$ II | 5-6-6-6 I |
| $g_4^1$ | | 6-8?-6-6 I | 10-12$r$-12$r$ -10 I | 10-10$R$-10$r$ -12 I | | 30$r$-30$R$-25$R$ -20 I | 9-8$r$-8-8 I | ber. |
| $g_3^1$ | 6-6-5-5 I | 6-8-6-6 I | 4-10$r$-8-8 I | | 25$r$-25$R$-25$R$ -20 I | ber. | ber. | **(31)** |
| $g_6^2$ | | | | 200$R$-200$R$ -125$R$-80$R$ II | | | | 12$r$-12$R$-10$R$ -5$r$ II |
| $g_5^2$ | | | 80$R$-80$R$-50$R$ -30$r$ II | 60$R$-60$R$ -50$R$-30$r$ II | | | 12-12$R$-12$r$ -6 II | 5-5-4-2 II |
| $g_4^2$ | | 50$r$-40$R$-30$R$ -25 II | 80$R$-80$R$-60$R$ -30$r$ II | 30$r$-30$R$ -20$R$-15 II | | 15$r$-15$R$-12$r$ -5 II | 10-10$R$-8$r$-4 II | 8-10$r$-6$r$-2 II |
| $g_3^2$ | 50$r$-50$R$ -40$R$-25 II | 60$R$-50$R$-40$R$ -30$r$ II | 25$r$-25$R$-20$R$ -15 II | | 10-10$R$-8$r$ -5 II | 10-10$R$-8$r$-4 II | 8-10$r$-10$r$-2 II | **(32)** |
| $g_6^3$ | | | | 20 | | | | 30$R$ |
| $g_5^3$ | | | 15 | 3 | | | 25$R$ | 5 |
| $g_4^3$ | | 10 | 3 | ber. | | 20$R$ | 5 | ber. |
| $g_3^3$ | 8 | 3 | ber. | **(36)** | 12$R$ | 5 | ber. | **(33)** |
| | **(35)** | | | | | | | |
| | **(34)** | | | | | | | |

## III. Interkombinationen zwischen Dublett- und Quartettsystem.

**Kombination: $f\bar{F}$.**

| | $f_2^2$ | $f_3^2$ | $f_4^2$ | $f_5^2$ | $f_2^1$ | $f_3^1$ | $f_4^1$ | $f_5^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\bar{F}_4^1$ | | (1) | 20 *r*–20 *R*–15 *r* –15 I | 30 *r*–30 *R*–30 *R* –20 II | | 2–4–5–3 I A | 5–8 *R*–5–4 II | 5–6 *r*–6–2 II |
| $\bar{F}_3^1$ | 3–10–8–3 II A | 12–12 *r*–12–10 I | 10–8 *r*–8–8 I | **(54)** | 2–4–4–2 II A | 5–5–5–4 I | ber. | **(52)** |

**Kombination: $fG$.**

| | $f_2^2$ | $f_3^2$ | $f_4^2$ | $f_5^2$ | $f_2^1$ | $f_3^1$ | $f_4^1$ | $f_5^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $G_5^1$ | | | 25–25 *R*–20 *R*–15 I | 2–5–5–2 II A | | | 8–10 *R*–8 *r*–4 II | (1) |
| $G_4^1$ | **(58)** | 25 *r*–25 *R*–25 *R*–20 I | 15–15 *R*–12 *r*–12 I | 6–6–6–6 I | **(56)** | 4–6–5–3 II | 4–6 *r*–6–3 I | (2) |
| $G_5^2$ | | | 80 *R*–80 *R*–50 *R* –30 *r* II | 8–8 *r*–8–10 I | | | 5–5 *r*–4–2 II | 15 *r*–15 *R*–10 *r* –5 II |
| $G_4^2$ | **(59)** | 40 *r*–40 *R*–30 *R*–20 II | 10–8 *r*–8–8 I | ber. | **(57)** | 4–5–3–2 II | 7–5 *r*–3–2 II | (3) |

**Kombinationen: $Fd$, $F\bar{f}$, $Fg$.**

| | $F_3^1$ | $F_4^1$ | | $F_3^1$ | $F_4^1$ | | $F_3^1$ | $F_4^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $d_4^2$ | ber. | 15–12 *r*–10–10 I | $\bar{f}_5^2$ | | 30–30 *R*–15 *R*–10 II | $g_6^2$ | | |
| $d_3^2$ | 4–6–6–4 I | 2–4–4–2 II A | $\bar{f}_4^2$ | 40 *R*–40 *R*–20 *R*–15 II | 5–4–4–4 I | $g_5^2$ | | 60–60 *R*–40 *R*–20 *R* II |
| $d_2^2$ | ber. | | $\bar{f}_3^2$ | 7–8–8–7 I | ber. | $g_4^2$ | 20–20 *R*–15 *r*–15 I | 6–6–6–4 I |
| $d_1^2$ | | **(61)** | $\bar{f}_2^2$ | 10 *r*–8 *r*–8–6 I | **(64)** | $g_3^2$ | 1–2–2–1 II A | 5–7–6–5 I **(67)** |

## IV. Sextettsystem.

**Kombinationen:** $\delta\varphi$, $\varphi\overline{\varphi}$, $\varphi\gamma$.

| | $\delta_1^1$ | $\delta_2^1$ | $\delta_3^1$ | $\delta_4^1$ | $\delta_5^1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi_1^1$ | 3—?—?—III | (1) | | | |
| $\varphi_2^1$ | 2—?—?—III | 6—?—?—III | (2 *u*) | | |
| $\varphi_3^1$ | | 3—2—1—III | 9—?—2?—III? | (1) | |
| $\varphi_4^1$ | | | 5—3—1 III | 12—8?—4?—1 III | 2—1—1—III |
| $\varphi_5^1$ | | | | 6—5—2—III | 15—8—4—1 III |
| $\varphi_6^1$ | (81) | | | | 10—8—4—1 III |

| | $\overline{\varphi}_1^1$ | $\overline{\varphi}_2^1$ | $\overline{\varphi}_3^1$ | $\overline{\varphi}_4^1$ | $\overline{\varphi}_5^1$ | $\overline{\varphi}_6^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi_1^1$ | 3—2—1—III | 4—2—1—III | | | | |
| $\varphi_2^1$ | 4—3—1—III | 4—2—1—III | 5—2—1—III | | | |
| $\varphi_3^1$ | | 7—5—2—*tr* III | 5—3—2—III | 4—2—1—III | | |
| $\varphi_4^1$ | | | 6—6—4—1 III | 10—6—3—*tr* III | 3—2—1—III | |
| $\varphi_5^1$ | | | | 15—12—5—1 III | 15—12—5—1 III | 4—2—1 III |
| $\varphi_6^1$ | (82) | | | | 20—15—4—1 III | 30—20—10—3 II |

| | $\gamma_2^1$ | $\gamma_3^1$ | $\gamma_4^1$ | $\gamma_5^1$ | $\gamma_6^1$ | $\gamma_7^1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\varphi_1^1$ | 6—4—2—III | | | | | |
| $\varphi_2^1$ | 2—1—*tr*—III | 10—6—3—*tr* III | | | | |
| $\varphi_3^1$ | ber. | 3—1—*tr*—III | 15—8—4—1 III | | | |
| $\varphi_4^1$ | | (1) | 2—1—*tr*—III | 20—10—5—1 III | | |
| $\varphi_5^1$ | | | (1 *u*) | 2—3—2—III | 25—12—5—1 III | |
| $\varphi_6^1$ | (83) | | | ber. | 2—1— —IV | 25—12—8—3 III |

schied zwischen $f^1g^1$ und $f^2g^1$ (Nr. 31 und 34); in $f^1g^1$ überwiegen die Diagonallinien alle anderen weitaus, die Satelliten zweiter Ordnung fehlen gänzlich, in $f^2g^1$ sind sämtliche Linien von ungefähr gleicher Stärke, teilweise treten die Satelliten mehr hervor als die Hauptlinien. Darüber, ob diese Unterschiede wirklich vorhanden sind, können wohl nur weitere Intensitätsmessungen Aufschluß geben ($l$ bedeutet Flammenlinie).

Eine Kontrolle für die Richtigkeit der Linienordnung sollen die Zeemandaten von Rybár[1]) ermöglichen; man bemerkt, daß $g_3^2$ und $\bar{f}_3^2$ schlechte Übereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung geben, die gleichen Niveaus zeigen auch in der Intensität Anomalien. Man könnte daran denken, $g_3^2$ und $\bar{f}_3^2$ zu vertauschen, da sie beide einander nahe liegen (vgl. Termtabelle) und gleiche innere Quantenzahl haben; doch wird dadurch die Intervallregel nicht verbessert und die Anpassung der berechneten Zeemaneffekte an das experimentelle Ergebnis auch nicht größer gemacht. Andere Linien für die in Betracht kommenden Kombinationen zu finden, dürfte unmöglich sein. Der Buchstabe $J$ in der Tabelle bedeutet die von Rybár geschätzte Intensität der Zeemankomponenten; die theoretisch stärksten Linien sind überstrichen.

**Tabelle 4. Tabelle der beobachteten Zeemaneffekte.**

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ 3385,227 | $f_4^3 - g_3^2$ | ber.: | $\overline{(0,33)}$ | (1,00) | (1,67) ... | | 1,57 | 2,24 | $\overline{2,90}$ |
| | | beob.: | (0,26) | (0,81) | (1,36) | | | 2,00 | 2,50 |
| | | $J$: | 3 | 3 | 3 | | | 1 | 2 |
| $\lambda$ 3388,175 | $f_3^3 - \bar{f}_2^2$ | ber.: | $\overline{(0,31)}$ | (0,94) | 0,09 | 0,71 | 1,34 | $\overline{1,97}$ | |
| | | beob.: | (0,31) | (0,83) | | 0,75 | 1,33 | 1,92 | |
| | | $J$: | 4 | 3 | | 1 | 2 | 3 | |
| $\lambda$ 3409,176 | $f_4^3 - \bar{f}_4^2$ | ber.: | (0) | 1,24 | | | | | |
| | | beob.: | (0,25) | 1,16[2]) | | | | | |
| | | $J$: | 10 | 8 | | | | | |
| $\lambda$ 3417,158 | $f_3^3 - \bar{f}_3^2$ | ber.: | (0) | 1,03 | | | | | |
| | | beob.: | (0,29) | 1,02[3]) | | | | | |
| | | $J$: | 5 | 3 | | | | | |
| $\lambda$ 3455,236 | $f_2^1 - d_1^1$ | ber.: | (0,20) | 0,20 | $\overline{0,60}$ | | | | |
| | | beob.: | (0,20) | | 0,59 | | | | |
| | | $J$: | 3 | | 2 | | | | |
| $\lambda$ 3462,807 | $f_2^3 - \bar{f}_3^2$ | ber.: | $\overline{(0,31)}$ | (0,94) | 0,09 | 0,71 | 1,34 | $\overline{1,97}$ | |
| | | beob.: | (0,24) | (0,73) | | 0,72 | 1,15 | 1,63 | |
| | | $J$: | 5 | 5 | | 1 | 3 | 5 | |

[1]) Rybár, l. c.

[2]) Wahrscheinlich überlagert durch $\lambda$ 3409,645, $f_4^3 - D_3^1$.

[3]) Wahrscheinlich überlagert durch $\lambda$ 3417,796 $f_5^3 - G_4^1$.

| | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| λ 3491,324 | $f_3^1 - d_2^1$ | ber.: | (0,40) | (1,20) | 0,00 | 0,80 | 1,60 | | | | |
| | | beob.: | | (1,17) | 0,02 | 0,79 | 1,58 | | | | |
| | | *J*: | | 3 | 2 | 1 | 1 | | | | |
| λ 3495,685 | $f_2^2 - g_5^3$ | ber.: | (0,09) | (0,26) | ... | 0,66 | 0,86 | | | | |
| | | beob.: | (0,17) | (0,48) | | | 0,91 | 1,16 | | | |
| | | *J*: | 3 | 3 | | | 1 | 2 *d* | | | |
| λ 3523,438 | $f_2^2 - d_1^2$ | ber.: | (0,20) | 0,20 | | 0,60 | | | | | |
| | | beob.: | (0,20) | | | 0,59 | | | | | |
| | | *J*: | 4 | | | 3 | | | | | |
| λ 3550,599 | $f_3^1 - \bar{f}_2^1$ | ber.: | (0,31) | (0,94) | | 0,09 | 0,71 | 1,34 | 1,97 | | |
| | | beob.: | (0,30) | (0,91) | | | | [1,28] | 1,89 | | |
| | | *J*: | 3 | 2 | | | | 1 | 3 | | |
| λ 3560,896 | $f_2^2 - d_2^2$ | ber.: | (0,40) | (1,20) | | 0,00 | 0,80 | 1,60 | | | |
| | | beob.: | | (1,21) | | 0,00 | 0,80 | 1,60 | | | |
| | | *J*: | | 5 | | 3 | 2 | 2 | | | |
| λ 3585,159 | $f_4^2 - d_4^2$ | ber.: | ... | (0,48) | | (0,67) | ... | 1,34 | ... | | |
| | | beob.: | | (0,51) | | | | 1,36 | | | |
| | | *J*: | | 4 | | | | 2 | | | |
| λ 3605,367 | $f_4^2 - \bar{F}_4^1$ | ber.: | (0,05) | (0,14) | | (0,24) | (0,33) | ... | 1,19 | ... | |
| | | beob.: | | (0,15) | | | | | 1,15 | | |
| | | *J*: | | 2 | | | | | 2 | | |
| λ 3704,061 | $F_3^1 - \bar{F}_4^2$ | ber.: | (0,14) | (0,43) | | (0,71) | ... | 1,29 | 1,57 | 1,86 | |
| | | beob.: | (0,20) | (0,54) | | | | [1,43] | 1,73 | | |
| | | *J*: | 3 | 3 | | | | 1 | 2 *d* | | |
| λ 3876,840 | $f_5^2 - g_5^1$ | ber. | ... | (0,40) | (0,57) | (0,73) | ... | 1,09 | 1,26 | 1,42 | |
| | | beob.: | | (0,52) | | | | 1,17 | | | |
| | | *J*: | | 4 | | | | 2 | | | |
| λ 3894,981 | $f_2^2 - d_1^1$ | ber.: | (0,20) | 0,20 | 0,60 | | | | | | |
| | | beob.: | (0,20) | | 0,60 | | | | | | |
| | | *J*: | 4 | | 3 | | | | | | |
| λ 3940,895 | $f_2^2 - d_2^1$ | ber.: | (0,40) | (1,20) | 0,00 | 0,80 | 1,60 | | | | |
| | | beob.: | | (1,17) | 0,00 | 0,79 | 1,56 | | | | |
| | | *J*: | | 5 | 3 | 2 | 2 | | | | |
| λ 3973,148 | $p_3^2 - d_3^3$ | ber.: | (0,11) | (0,34) | (0,57) | ... | 1,49 | | | | |
| | | beob.: | | [(0,30)] | | | [1,42] | | | | |
| | | *J*: | | 3 | | | 3 | | | | |
| λ 3990,307 | $p_2^2 - d_2^3$ | ber.: | (0,27) | (0,80) | 0,93 | 1,46 | 2,00 | | | | |
| | | beob.: | (0,25) | | 1,06 | | | | | | |
| | | *J*: | 1 | | 1 | | | | | | |
| λ 4517,121 | $\bar{q}_1^1 - q_2^1$ | ber.: | (0,87) | 0,20 | 1,94 | | | | | | |
| | | beob.: | (0,82) | 1,84 | | | | | | | |
| | | *J*: | 1 | 1 | | | | | | | |
| λ 4629,380 | $\delta_4^1 - q_4^1$ | ber.: | (0,06) | (0,18) | (0,30) | (0,54) | ... | 1,49 | ... | | |
| | | beob.: | | | (0,31) | | | 1,48 | | | |
| | | *J*: | | | 4 | | | 3 | | | |
| λ 4663,411 | $\delta_5^1 - q_5^1$ | ber.: | (0,10) | (0,24) | (0,48) | (0,67) | ... | 1,49 | ... | | |
| | | beob.: | | | (0,46) | | | 1,48 | | | |
| | | *J*: | | | 3 | | | 2 | | | |

Tabelle 5. Verzeichnis der eingeordneten Linien des Co-Spektrums.

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| — | 2287,86 | 43695,4 | (1) | — | $f_4^1 - m$ |
| — | 90,35 | 647,9 | (1) | — | $f_3^1 - l_3$ |
| — | 2304,22 | 384,9 | (1 u) | — | $f_4^1 - i_3$ |
| — | 09,03 | 294,9 | (1 u) | — | $f_5^1 - b_5$ |
| — | 11,65 | 245,9 | (2) | abs. | $f_2^1 - l_3$ |
| — | 19,27 | 103,6 | (2) | — | $f_5^1 - m$ (?) |
| — | 23,18 | 031,1 | (1) | abs. | $f_4^1 - c_4$ |
| — | 35,98 | 42795,4 | (1) | " | $f_3^1 - i_3$ |
| — | 44,29 | 643,7 | (1) | " | $f_2^1 - n_1$ |
| — | 46,18 | 609,4 | (1 u) | " | $f_5^1 - a_5$ |
| — | 53,43 | 478,2 | (2) | " | $f_4^1 - b_5$ |
| — | 55,50 | 440,9 | (1) | " | $f_3^1 - c_4$ |
| — | 58,21 | 392,1 | (1) | " | $f_2^1 - i_3$ |
| 33 | 65,04 | 269,7 | 6 | abs. | $f_5^1 - g_5^3$ |
| 33 | 80,52 | 41994,8 | 6 | — | $f_4^1 - g_4^3$ |
| 27 | 84,89 | 917,9 | 6 | " | $f_5^1 - f_4^3$ |
| 33 | 91,99 | 793,4 | (1 u) | " | $f_4^1 - a_5$, $f_3^1 - g_5^3$ |
| 27 | 2402,12 | 617,2 | 8 | " | $f_4^1 - f_3^3$ |
| 33 | 07,27 | 528,2 | 30 R | " | $f_5^1 - g_6^3$ |
| 33 | 11,65 | 452,8 | 20 R | " | $f_4^1 - g_5^3$ |
| 33 | 14,47 | 404,4 | 12 R | " | $f_3^1 - g_4^3$ |
| 27, 33 | 15,32 | 389,9 | 12 R | " | $f_3^1 - f_2^3$, $f_2^1 - g_5^3$ |
| 27 | 24,98 | 224,9 | 30 R | " | $f_5^1 - f_5^3$ |
| 27 | 32,20 | 102,5 | 20 R | " | $f_4^1 - f_4^3$ |
| — | 36,58 | 028,7 | (1) | — | $f_5^2 - m$ |
| 27 | 36,77 | 025,5 | 15 r | abs. | $f_3^1 - f_3^3$ |
| 27 | 39,03 | 40987,5 | 10 r | " | $f_2^1 - f_2^3$ |
| — | 43,55 | 911,7 | (1) | — | $f_4^2 - l_3$ |
| 27 | 60,81 | 624,6 | 3 | — | $f_2^1 - f_3^3$ |
| 27 | 67,71 | 511,1 | 3 | — | $f_3^1 - f_4^3$ |
| 27 | 73,92 | 409,3 | (1) | — | $f_4^1 - f_5^3$ |
| — | 76,43 | 368,5 | (1) | — | $f_4^2 - m$ |
| — | 76,64 | 365,1 | (1) | — | $f_5^2 - c_4$, $f_3^2 - l_3$ |
| — | 95,56 | 059,2 | (1) | — | $f_4^2 - i_3$ |
| — | 2500,51 | 39979,8 | (1) | — | $f_2^2 - l_3$ |
| — | 11,03 | 812,3 | (2 u) | — | $f_5^2 - b_5$ |
| — | 17,81 | 705,0 | (2) | — | $f_4^2 - c_4$ |
| 21 | 21,40 | 648,6 | 30 R | abs. | $f_5^1 - d_4^3$ |
| 21 | 28,97 | 529,9 | 20 R | " | $f_4^1 - d_3^3$ |
| — | 30,13 | 511,8 | (1) | — | $f_3^2 - i_3$ |
| 21 | 35,93 | 421,4 | 15 r | abs. | $f_3^1 - d_2^3$ |
| — | 38,78 | 377,2 | (1) | — | $f_2^2 - n_1$ |
| 21 | 44,2[illegible] | 292,5 | 10 r | abs. | $f_2^1 - d_1^3$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| — | 2553,00 | 39157,8 | (2) | — | $f_3^2 - c_4$ |
| — | 53,35 | 152,4 | (2) | — | $f_4^2 - b_5$ |
| — | 55,06 | 126,2 | (2) | — | $f_5^2 - a_5$, $f_3^2 - i_3$ |
| 21 | 62,13 | 018,3 | (2) | — | $f_3^1 - d_2^3$ |
| 21 | 67,33 | 38939,3 | 8 | — | $f_3^1 - d_3^3$ |
| 21 | 74,36 | 833,0 | 6 | — | $f_4^1 - d_4^3$ |
| 36 | 85,36 | 667,9 | (2) | — | $f_4^2 - g_4^3$ |
| 21 | 94,176 | 536,37 | 2 | — | $f_3^1 - d_3^3$ |
| 36 | 96,000 | 509,29 | (1) | — | $f_3^2 - g_3^3$ |
| 30 | 2600,991 | 435,41 | (1) | — | $f_5^2 - \bar{f}_4^3$ |
| 30 | 10,770 | 291,46 | (1) | — | $f_4^2 - \bar{f}_3^3$ |
| 21 | 14,132 | 242,20 | (1) | — | $f_3^1 - d_4^3$ |
| 36 | 22,064 | 126,52 | (1) | — | $f_4^2 - g_5^3$ |
| 36 | 22,252 | 123,70 | (1) | — | $f_2^2 - g_3^3$ |
| 36 | 22,434 | 121,04 | (1) | — | $f_3^2 - g_4^3$ |
| 30 | 23,45 | 106,5 | (1) | — | $f_3^2 - \bar{f}_2^3$ |
| 36 | 27,641 | 045,61 | (2) | — | $f_5^2 - g_6^3$ |
| 30 | 46,420 | 37775,75 | (2) | — | $f_4^2 - \bar{f}_4^3$ |
| 30, 30 | 48,648 | 743,87 | (3) | — | $f_5^2 - \bar{f}_5^3$, $f_3^2 - \bar{f}_3^3$ |
| 30 | 50,271 | 720,87 | (2) | — | $f_2^2 - \bar{f}_2^3$ |
| 30 | 75,987 | 358,31 | (2) | — | $f_3^2 - \bar{f}_3^3$ |
| 30 | 85,340 | 228,21 | (2) | — | $f_5^2 - \bar{f}_4^3$ |
| 30 | 95,853 | 083,04 | (2) | — | $f_4^2 - \bar{f}_5^3$ |
| 24 | 2761,375 | 36203,17 | (2) | — | $f_4^2 - d_3^3$ |
| 24 | 64,193 | 166,26 | (2) | — | $f_5^2 - d_4^3$ |
| 24 | 66,37 | 137,8 | (2) | — | $f_3^2 - d_2^3$ |
| 24 | 74,964 | 025,88 | (1) | — | $f_2^2 - d_1^3$ |
| 24 | 96,236 | 35751,83 | (2) | — | $f_2^2 - d_2^3$ |
| 24 | 2803,775 | 655,72 | (2) | — | $f_3^2 - d_3^3$ |
| 53 | 14,979 | 513,81 | (1 *u*) | — | $f_4^1 - F_3^2$ |
| 24 | 15,557 | 506,52 | (2) | — | $f_4^2 - d_4^3$ |
| 49 | 18,596 | 468,24 | (1) | — | $f_3^1 - D_2^2$ |
| 53 | 20,003 | 450,55 | (2) | — | $f_5^1 - F_4^2$ |
| 49 | 33,928 | 276,36 | (1) | — | $f_4^1 - D_3^2$ |
| 24 | 34,425 | 270,17 | (1) | — | $f_2^2 - d_3^3$ |
| 49 | 50,956 | 065,67 | (1) | — | $f_2^1 - D_2^2$ |
| 24 | 59,660 | 34958,95 | (1) | — | $f_3^2 - d_4^3$ |
| 53 | 62,610 | 922,92 | (2) | — | $f_3^1 - F_3^2$ |
| 49 | 82,221 | 685,32 | (1) | — | $f_3^1 - D_3^2$ |
| 53 | 86,448 | 634,53 | (2) | — | $f_4^1 - F_4^2$ |
| 65 | 99,801 | 475,01 | (2) | — | $F_4^1 - \bar{f}_4^3$ ? |
| 65 | 2911,560 | 335,82 | (1) | — | $F_3^1 - \bar{f}_5^3$ |
| 49 | 16,041 | 283,05 | (1) | — | $f_2^1 - D_3^2$ |
| 57 | 28,819 | 133,48 | (2) | — | $f_5^1 - G_4^2$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 53 | 2936,551 | 34043,62 | (1) | — | $f_3^1 - F_4^2$ |
| 65 | 42,630 | 33973,30 | (1) | - | $F_3^1 - f_2^3$ |
| 26 | 87,172 | 466,74 | 15 r | II | $f_5^1 - f_4^2$ |
| 57 | 89,599 | 439,47 | 15 r | II | $f_5^1 - G_5^2$ |
| 57 | 3000,554 | 317,50 | 7 | II | $f_4^1 - G_4^2$ |
| 32 | 13,598 | 173,30 | 8 | II | $f_5^1 - g_5^2$ |
| 26 | 17,552 | 129,83 | 15 r | II | $f_4^1 - f_3^2$ |
| 48 | 34,426 | 32945,59 | 6 | II | $f_3^1 - D_2^1$ |
| 62 | 38,304 | 903,58 | 2 | III | $F_4^1 - d_3^3$ |
| 32 | 42,482 | 858,37 | 8 | II | $f_4^1 - g_5^2$ |
| 26 | 44,007 | 841,91 | 30 R | II abs. | $f_5^1 - f_5^2$ |
| 26 | 48,892 | 789,28 | 12 r | II | $f_3^1 - f_2^2$ |
| 56 | 54,136 | 733,00 | (2) | — | $f_5^1 - G_4^1$ |
| 57 | 54,724 | 726,69 | 4 | II | $f_3^1 - G_4^2$ |
| 26 | 61,825 | 650,80 | 20 r | II | $f_4^1 - f_4^2$ |
| 48 | 62,198 | 646,82 | 5 | II | $f_4^1 - D_3^1$ |
| 57 | 64,375 | 623,63 | 5 | II | $f_4^1 - G_5^2$ |
| 48 | 71,954 | 543,15 | 6 | I | $f_3^1 - D_2^1$ |
| 26 | 72,346 | 538,99 | 15 r | II | $f_3^1 - f_3^2$ |
| 32 | 79,390 | 464,55 | 5 | II | $f_5^1 - g_5^2$ |
| 32 | 82,614 | 430,60 | 12 r | II | $f_5^3 - g_6^2$ |
| 26 | 86,778 | 386,86 | 15 r | II | $f_3^1 - f_2^2$ |
| 62 | 88,676 | 366,97 | 1 | III A | $F_3^1 - d_2^3$ |
| 32 | 89,593 | 357,34 | 10 | II | $f_4^1 - g_4^2$ |
| 32 | 98,195 | 267,50 | 10 | II | $f_3^1 - g_3^2$ |
| 62 | 3103,990 | 207,28 | 5 | III | $F_4^1 - d_4^3$ |
| 55 | 05,920 | 187,32 | 3 | II | $f_4^2 - F_3^2$ |
| 51 | 06,136 | 185,04 | 1 | III A | $f_3^2 - D_3^2$ |
| 26 | 10,817 | 136,60 | 5 | I | $f_2^1 - f_3^2$ |
| 26 | 18,240 | 060,10 | 5 | II | $f_5^1 - f_4^2$ |
| 48 | 18,630 | 056,07 | 1 | II A | $f_3^1 - D_3^1$ |
| 20 | 21,414 | 027,51 | 10 | II | $f_5^1 - d_4^3$ |
| 26 | 21,560 | 026,01 | 10 | II | $f_4^1 - f_5^2$ |
| 55 | 27,244 | 31967,81 | 7 | I | $f_5^2 - F_4^2$ |
| 51 | 28,997 | 949,89 | 3 | II | $f_4^2 - D_3^2$ |
| 56 | 32,212 | 917,11 | 4 | II | $f_4^1 - G_4^1$ |
| 52 | 36,721 | 871,22 | 5 | II | $f_5^1 - F_4^1$ |
| 32 | 37,325 | 865,08 | 10 | II | $f_2^1 - g_3^2$ |
| 20 | 39,943 | 838,52 | 12 | II | $f_4^1 - d_3^2$ |
| 51 | 43,812 | 799,34 | (1 u) | — | $f_2^2 - D_2^2$ |
| 32 | 47,060 | 766,51 | 15 r | II | $f_3^1 - g_4^2$ |
| 20 | 49,304 | 743,89 | 10 | II | $f_3^2 - d_2^2$ |
| 56 | 53,692 | 699,71 | (1) | — | $f_5^1 - G_5^1$ |
| 48 | 58,293 | 653,54 | (1) | — | $f_3^1 - D_3^1$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 32 | 3158,769 | 31648,81 | 12 | II | $f_4^1 - g_5^2$ |
| 55, 20 | 59,660 | 639,78 | 10 | II | $f_3^2 - F_3^2$, $f_2^1 - d_1^2$ |
| 52 | 86,346 | 374,87 | 5 | I | $f_3^1 - F_3^1$ |
| 20 | 89,756 | 341,33 | 5 | I | $f_2^1 - d_2^2$ |
| 56 | 91,300 | 326,16 | 4 | II | $f_3^1 - G_4^1$ |
| 55 | 93,162 | 307,90 | 5 | II | $f_4^2 - F_4$ |
| 55 | 98,664 | 254,05 | 5 | II | $f_3^2 - F_3^2$ |
| 20 | 99,325 | 247,59 | 4 | I | $f_3^1 - d_3^2$ |
| 20 | 3203,030 | 211,45 | 4 | I | $f_4^1 - d_4^2$ |
| 52 | 19,155 | 055,11 | 5 | II | $f_4^1 - F_4^1$ |
| 51 | 23,147 | 016,65 | 1 | III A | $f_2^2 - D_3^2$ |
| 52 | 27,80 | 30972,03 | 2 | II A | $f_2^1 - F_3^1$ |
| 56 | 37,028 | 883,65 | 8 | II | $f_4^1 - G_5^1$ |
| 55 | 49,994 | 760,44 | 6 | II | $f_3^2 - F_4^2$ |
| 20 | 64,842 | 620,57 | 5 | I | $f_3^1 - d_4^2$ |
| 52 | 81,581 | 464,36 | 2 | I A | $f_3^1 - F_4^1$ |
| 59 | 3333,390 | 29990,89 | 10 | I | $f_4^2 - G_4^2$ |
| 29 | 34,151 | 984,06 | 30 $r$ | II | $f_5^2 - f_4^2$ |
| 59 | 37,175 | 956,88 | 8 | I | $f_5^2 - G_5^2$ |
| 29 | 54,386 | 803,17 | 20 | II | $f_4^2 - f_3^2$ |
| 35 | 67,114 | 690,52 | 30 $r$ | II | $f_5^2 - g_4^2$ |
| 50 | 70,330 | 662,20 | 10 | I | $f_5^2 - D_2^1$ |
| 35 | 85,227 | 531,68 | 25 $r$ | II | $f_4^2 - g_5^2$ |
| 29 | 88,175 | 505,97 | 30 $r$ | II | $f_3^2 - f_2^2$ |
| 59 | 95,378 | 443,38 | 40 $r$ | II | $f_3^2 - G_4^2$ |
| 26 | 3405,120 | 359,15 | 150 $R$ | II abs. | $f_5^2 - f_5^2$ |
| 29 | 09,176 | 324,21 | 60 $r$ | II | $f_4^2 - f_4^2$ |
| 50 | 09,645 | 320,18 | (2) | — | $f_4^2 - D_3^1$ |
| 59 | 12,335 | 297,06 | 80 $R$ | II | $f_4^2 - G_5^2$ |
| 19 | 12,636 | 294,50 | 80 $R$ | II abs. | $f_5^1 - d_4^1$ |
| 50 | 14,738 | 276,46 | (5 $R$) | — | $f_2^2 - D_2^1$ |
| 31 | 15,527 | 269,70 | 5 | I | $f_5^1 - g_5^1$ |
| 29 | 17,158 | 255,72 | 50 $r$ | II | $f_5^2 - f_5^2$ |
| 58 | 17,796 | 250,27 | 6 | I | $f_5^2 - G_4^1$ |
| 19 | 31,579 | 132,80 | 50 $r$ | II | $f_4^1 - d_3^1$ |
| 29 | 33,043 | 120,36 | 60 $R$ | II | $f_4^2 - f_3^2$ |
| 19 | 42,924 | 036,79 | 40 $r$ | II | $f_5^1 - d_2^1$ |
| 35 | 43,646 | 030,70 | 80 $R$ | II abs. | $f_4^2 - g_4^2$ |
| 35 | 49,171 | 28984,19 | 60 $R$ | II | $f_3^2 - g_5^2$ |
| 35 | 49,443 | 981,91 | 60 $R$ | II | $f_5^2 - g_5^2$ |
| 35 | 53,513 | 947,76 | 200 $R$ | II abs. | $f_5^2 - g_6^2$ |
| 19 | 55,236 | 933,32 | 25 $r$ | I | $f_2^1 - d_1^1$ |
| 31 | 56,936 | 919,10 | 9 | I | $f_4^1 - g_4^1$ |
| 7 | 60,732 | 887,37 | 4 | I | $F_4^1 - F_3^2$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 29 | 3462,807 | 28870,06 | 60 $r$ | II | $f_2^2 - \bar{f}_3^2$ |
| 31 | 65,796 | 845,18 | 100 $R$ | II abs. | $f_5^1 - g_6^1$ |
| 29, 25 | 74,019 | 776,89 | 100 $R$ | II abs. | $f_3^2 - \bar{f}_4^2$, $f_5^1 - f_4^1$ |
| 50 | 74,536 | 772,61 | 6 | I | $f_3^2 - D_3^1$ |
| 16a | 76,002 | 760,47 | (1) | — | $p_2^1 - \bar{f}_2^3$ |
| 29 | 83,415 | 699,28 | 20 $r$ | I | $f_4^2 - \bar{f}_5^2$ |
| 5 | 89,406 | 650,00 | 60 $r$ | II | $F_4^1 - D_3^2$ |
| 54, 16a | 90,741 | 639,05 | 10 | I | $f_4^2 - \bar{F}_3^1$, $p_3^1 - \bar{f}_3^3$ |
| 19 | 91,324 | 634,26 | 15 | I | $f_2^1 - d_2^1$ |
| 35 | 95,685 | 598,53 | 50 $r$ | II | $f_2^2 - g_3^2$ |
| 58 | 96,682 | 590,38 | 15 | I | $f_4^2 - G_4^1$ |
| 23 | 3502,281 | 544,69 | 100 $R$ | II abs. | $f_5^2 - d_4^2$ |
| 19 | 02,620 | 541,82 | 20 $r$ | I | $f_3^1 - d_3^1$ |
| 23 | 06,315 | 511,85 | 80 $R$ | II | $f_4^2 - d_3^2$ |
| 35 | 09,844 | 483,18 | 50 $r$ | II | $f_3^2 - g_4^2$ |
| 19 | 10,419 | 478,52 | 30 $r$ | I abs. | $f_4^1 - d_4^1$ |
| 23 | 12,643 | 460,48 | 60 $R$ | II | $f_3^2 - d_2^2$ |
| 31 | 13,483 | 453,67 | 50 $R$ | II | $f_4^1 - g_5^1$ |
| 5 | 18,353 | 414,28 | 50 $R$ | II | $F_3^1 - D_2^2$ |
| 25 | 20,087 | 400,29 | 15 | II | $f_4^1 - \bar{f}_3^1$ |
| 54 | 21,572 | 388,32 | 30 $r$ | I | $f_5^2 - \bar{F}_4^1$ |
| 50 | 21,740 | 386,97 | 5 | I | $f_2^2 - D_3^1$ |
| 23 | 23,438 | 373,28 | 25 $r$ | I | $f_2^2 - d_1^2$ |
| 25 | 26,856 | 345,79 | 100 $R$ | II abs. | $f_5^1 - f_5^1$ |
| 31 | 29,037 | 328,27 | 30 $r$ | I | $f_3^1 - g_4^1$ |
| 35 | 29,815 | 322,03 | 80 $R$ | II abs. | $f_4^2 - g_5^2$ |
| 31 | 33,363 | 293,59 | 25 $r$ | I | $f_2^1 - g_3^1$ |
| 58 | 42,976 | 216,82 | 2 | II A | $f_5^2 - G_5^1$ |
| 25 | 50,599 | 156,24 | 20 $r$ | I | $f_3^1 - f_2^1$ |
| 19 | 52,719 | 139,45 | 8 | I | $f_2^1 - d_3^1$ |
| 54 | 58,780 | 091,52 | 12 | I | $f_3^2 - F_3^1$ |
| 23 | 60,896 | 074,83 | 20 $r$ | I | $f_2^2 - d_2^2$ |
| 58 | 64,955 | 042,86 | 25 $r$ | I | $f_5^2 - G_4^1$ |
| 7 | 69,382 | 008,09 | 80 $R$ | II | $F_4^1 - F_4^2$ |
| 23 | 74,964 | 27964,37 | 25 $r$ | I | $f_3^2 - d_3^2$ |
| 25 | 75,361 | 961,25 | 60 $r$ | II | $f_4^1 - \bar{f}_4^1$ |
| 19 | 84,796 | 887,66 | 15 | I | $f_3^1 - d_4^1$ |
| 23 | 85,159 | 884,85 | 25 $R$ | I | $f_4^2 - d_4^2$ |
| 7 | 87,188 | 869,07 | 70 $R$ | II | $F_3^1 - F_3^2$ |
| 25 | 94,869 | 809,53 | 50 $R$ | II | $f_3^1 - f_3^1$ |
| 25 | 3602,081 | 753,84 | 40 $R$ | II | $f_2^1 - f_2^1$ |
| 54 | 05,367 | 728,55 | 20 $r$ | I | $f_4^2 - F_4^1$ |
| 54 | 08,317 | 705,87 | 3 | II A | $f_2^2 - F_3^1$ |
| 5 | 18,006 | 631,68 | 4 | II A | $F_3^1 - D_3^2$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 23 | 3624,955 | 27578,71 | 8 | I | $f_2^2 - d_3^2$ |
| 58 | 27,807 | 557,04 | 25 $r$ | I | $f_4^2 - G_6^1$ |
| 25 | 31,340 | 529,86 | 20 $r$ | I | $f_4^1 - \bar{f}_5^1$ |
| 25 | 47,663 | 407,04 | 12 | I | $f_3^1 - f_3^1$ |
| 25 | 52,544 | 370,41 | 15 | I | $f_3^1 - f_4^1$ |
| 23 | 56,965 | 337,32 | 7 | I | $f_3^2 - d_4^2$ |
| 18 a | 68,65 | 250,3 | 1 | III | $p_3^2 - \bar{f}_5^3$ |
| 54 | 77,980 | 181,13 | (1) | — | $f_3^2 - F_4^1$ |
| 7 | 3704,061 | 26989,74 | 25 | I | $F_3^1 - \bar{F}_4^2$ |
| 18 a | 39,450 | 734,33 | (1 $u$) | — | $p_3^2 - \bar{f}_4^2$ |
| 9 | 45,501 | 691,14 | 25 | I | $F_4^1 - G_4^2$ |
| 47 a | 97,465 | 325,91 | (1) | — | $P_2^1? - \bar{f}_2^3$ |
| 34 | 3808,106 | 252,35 | 10 | I | $f_5^2 - g_4^1$ |
| 67 | 11,070 | 231,94 | 5 | I | $F_4^1 - g_5^2$ |
| 64 | 41,460 | 024,35 | 5 | I | $F_4^1 - \bar{f}_4^2$ |
| 4 | 42,056 | 020,37 | 30 | II | $F_4^1 - D_3^1$ |
| 9 | 45,474 | 25997,25 | 60 | II | $F_4^1 - G_5^2$ |
| 34 | 50,949 | 960,30 | 4 | I A | $f_4^2 - g_3^1$ |
| 4 | 61,168 | 891,59 | 20 | I | $F_3^1 - D_2^1$ |
| 12 | 66,839 | 853,61 | (2) | — | $p_3^1 - d_4^3$ |
| 22 | 73,117 | 811,70 | 60 | II | $f_5^2 - d_4^1$ |
| 22 | 73,957 | 806,10 | 40 | II | $f_4^2 - d_3^1$ |
| 34 | 76,840 | 786,91 | 20 | I | $f_5^2 - g_5^1$ |
| 22 | 81,877 | 753,47 | 25 | I | $f_5^2 - d_2^1$ |
| 64 | 84,609 | 735,35 | 10 | I | $F_3^1 - \bar{f}_2^2$ |
| 67 | 85,281 | 730,89 | 6 | I | $F_4^1 - g_4^2$ |
| 9 | 94,086 | 672,71 | 60 | II | $F_3^1 - G_4^2$ |
| 22 | 94,981 | 666,82 | 20 | II | $f_2^2 - d_1^1$ |
| 15 | 98,499 | 643,67 | 4 | III | $p_5^2 - d_2^3$ |
| 34 | 3906,296 | 592,48 | 10 | I | $f_4^2 - g_4^1$ |
| 73 | 09,941 | 568,62 | 15 | I | $f_5^1 - \gamma_6^1$ |
| 64 | 22,764 | 485,03 | 7 | I | $F_3^1 - \bar{f}_3^2$ |
| 34 | 33,921 | 412,77 | 6 | I | $f_5^2 - g_3^1$ |
| 64 | 35,974 | 399,52 | 30 | II | $F_4^1 - \bar{f}_5^2$ |
| 22 | 40,895 | 367,79 | 12 | I | $f_2^2 - d_2^1$ |
| 34 | 41,735 | 362,38 | 20 | II | $f_5^2 - g_6^1$ |
| 6 | 45,323 | 339,32 | 15 | I | $F_4^1 - F_3^1$ |
| 15 | 47,132 | 327,71 | 3 | II | $p_2^2 - d_1^3$ |
| 28 | 52,329 | 294,40 | 8 | I | $f_5^2 - f_4^1$ |
| 8 | 52,923 | 290,60 | 25 | II | $F_4^1 - G_4^1$ |
| 69 | 56,276 | 269,16 | (2) | — | $f_5^1 - \delta_4^1$ |
| 22 | 57,935 | 258,67 | 15 | II | $f_3^2 - d_3^1$ |
| 67 | 65,016 | 213,56 | 1 | II A | $F_3^1 - g_5^2$ |
| 61 | 65,239 | 212,04 | 2 | II A | $F_4^1 - d_5^2$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 15 | 3973,148 | 25161,87 | 10 | II | $p_5^2 - d_5^3$ |
| 22 | 74,732 | 151,83 | 10 | I | $f_4^2 - d_4^1$ |
| 34 | 78,656 | 127,04 | 10 | I | $f_4^2 - g_5^1$ |
| 73 | 79,525 | 121,55 | 10 | I | $f_4^1 - \gamma_5^1$ |
| 28 | 87,121 | 073,69 | 6 | I | $f_4^2 - f_3^1$ |
| 15 | 90,307 | 053,67 | 6 | II | $p_2^2 - d_2^3$ |
| 34 | 91,693 | 044,97 | 6 | I | $f_5^2 - g_4^1$ |
| 34 | 94,541 | 027,12 | 6 | I | $f_2^2 - g_3^1$ |
| 67 | 95,312 | 022,28 | 60 | II | $F_4^1 - g_5^2$ |
| 64 | 97,909 | 006,03 | 40 | II | $F_3^1 - f_4^2$ |
| 4 | 98,554 | 002,00 | (1 *d*) | — | $F_2^1 - D_3^1$ |
| 69 | 4011,098 | 24923,81 | 2 | I A | $f_4^1 - \delta_5^1$ |
| 15 | 13,950 | 906,10 | 7 | II | $p_1^2 - d_1^3$ |
| 28, 22 | 19,300 | 872,95 | 5 | I | $f_3^2 - f_2^1$, $f_2^2 - d_2^1$ |
| 28 | 20,904 | 863,02 | 20 | I | $f_5^2 - f_5^1$ |
| 73 | 27,044 | 825,12 | 10 | I | $f_3^1 - \gamma_4^1$ |
| 67 | 45,397 | 712,49 | 20 | I | $F_3^1 - g_4^2$ |
| 69 | 54,627 | 656,24 | (2) | — | $f_3^1 - \delta_2^1$ |
| 73 | 57,199 | 640,61 | 5 | I | $f_2^1 - \gamma_3^1$ |
| 28 | 58,188 | 634,61 | 8 | I | $f_4^2 - f_4^1$ |
| 15 | 58,603 | 632,09 | 6 | II | $p_1^2 - d_2^3$ |
| 45 | 58,762 | 631,13 | (1) | — | $P_2^1$? $- d_1^3$ |
| 22 | 63,19 | 604,30 | (1) | — | $f_3^2 \quad d_4^1$ |
| 61 | 66,378 | 585,00 | 15 | I | $F_4^1 - d_4^2$ |
| 15 | 68,553 | 571,85 | 8 | II | $p_2^2 - d_3^3$ |
| 28 | 76,134 | 526,15 | 3 | I A | $f_5^2 - f_5^1$ |
| 28 | 82,606 | 487,28 | 2 | I A | $f_2^2 - f_2^1$ |
| 15 | 86,307 | 465,09 | 15 | II | $p_5^2 - d_4^3$ |
| 69 | 88,319 | 453,06 | (2 *d i*) | I A | $f_4^1 \quad \delta_4^1$ |
| 69 | 90,351 | 440,91 | (2) | — | $f_2^1 - \delta_1^1$ |
| 6 | 92,397 | 428,68 | 25 | I | $F_4^1 \quad F_4^1$ |
| 45 | 4104,430 | 357,08 | 2 | III | $P_2^1$? $- d_2^3$ |
| 69 | 08,488 | 333,01 | (1) | — | $f_3^1 \quad \delta_3^1$ |
| 82 | 09,69 | 325,90 | (1) | — | $f_5^1 \quad \gamma_4^1$ |
| 6 | 10,544 | 320,84 | 25 | I | $F_3^1 \quad F_3^1$ |
| 8 | 18,784 | 272,18 | 50 | II | $F_3^1 - G_4^1$ |
| 8 | 21,329 | 257,19 | 60 | II | $F_4^1 - G_5^1$ |
| 28 | 30,538 | 203,12 | (1 *n*) | — | $f_4^2 - f_5^1$ |
| 61 | 32,15 | 193,7 | 4 | I | $F_3^1 - d_3^2$ |
| 28 | 50,442 | 087,05 | 2 | II A | $f_3^2 - f_4^1$ |
| 69 | 77,59 | 23930,55 | (1) | — | $f_2^1 - \delta_3^1$ |
| 87 | 80,71 | 912,67 | (1) | — | $\bar{\gamma}_6^1 - f_5^3$ |
| 45 | 87,248 | 875,34 | 4 | II | $P_2^1$? $- d_3^3$, $\bar{\gamma}_4^1 - f_4^3$ |
| 87 | 89,50 | 862,47 | (1) | — | $f_3^1 - \delta_4^1$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 72 | 4190,709 | 23855,61 | 20 | I | $f_6^1 - \bar{\gamma}_5^1$ |
| 69 | 98.424 | 811,77 | (2) | — | $f_4^1 - \delta_6^1$ |
| 87 | 4223.78 | 668,83 | (1) | — | $\bar{\gamma}_6^1 - f_5^3$ |
| 72 | 29.990 | 634,09 | (2 *d i*) | — | $f_3^1 - \bar{\gamma}_2^1$ |
| 71 | 33,996 | 611,72 | 2 | I A | $f_5^1 - \bar{\gamma}_6^1$ |
| 86 | 40,79 | 573,84 | (1) | — | $\delta_6^1 - f_4^3$ |
| 72 | 52,303 | 510,07 | 12 | I | $f_4^1 - \bar{\gamma}_4^1$ |
| 87 | 59,880 | 468,25 | (1 *u*) | — | $\bar{\gamma}_3^1 - f_4^3$ |
| 71 | 68,031 | 423,44 | (1 *u*) | — | $f_2^1 - \bar{\gamma}_1^1$ |
| 66 | 70,423 | 410,31 | (1 *u*) | — | $F_3^1 - F_4^1$ |
| 72 | 85.787 | 326,40 | 6 | I | $f_3^1 - \bar{\gamma}_3^1$ |
| 72 | 1303,236 | 231,81 | 3 | I A | $f_2^1 - \bar{\gamma}_2^1$ |
| 87 | 09.418 | 198,49 | (3) | — | $\bar{\gamma}_4^1 - f_6^3$ |
| 67 | 41.63 | 079,55 | (1) | — | $p_3^1 - D_2^2$ |
| 87 | 50.65 | 978,68 | (1) | — | $\delta_3^1 - f_3^3$ |
| 87 | 59.447 | 932,26 | (1 *u*) | — | $\delta_4^1 - f_4^3$ |
| 72 | 61,040 | 923,88 | (1 *u*) | — | $f_2^1 - \bar{\gamma}_3^1$ |
| 82 | 61,918 | 22919,27 | (1 *u*) | — | $f_3^1 - \bar{\gamma}_4^1$ |
| 87 | 66,236 | 896,60 | (2 *u*) | — | $\delta_5^1 - f_6^3$ |
| 82 | 74,940 | 851,06 | 3 | III | $\bar{\gamma}_5^1 - \gamma_4^1$ |
| 82 | 91.59*) | 764,43 | 5 | III | $\bar{\gamma}_4^1 - \gamma_3^1$ |
| 74 | 94,53 | 749,15 | (1) | — | $f_6^2 - \gamma_4^1$ |
| 66 | 1411.786 | 660,21 | (1) | — | $F_4^1 - g_3^1$ |
| 87 | 12,74 | 655,28 | 1 | — | $\delta_2^1 - f_3^3$ |
| 82 | 17,425 | 631,28 | 5 | III | $\bar{\gamma}_3^1 - \gamma_2^1$ |
| 82 | 21,359 | 611,15 | 4 | III | $\bar{\gamma}_6^1 - \gamma_5^1$ |
| 60 | 41,950 | 560,33 | (1) | — | $F_4^1 - d_3^1$ |
| 82 | 45,730 | 487,20 | 4 | III | $\bar{\gamma}_2^1 - \gamma_1^1$ |
| 87 | 50,79 | 461,61 | (1) | — | $\delta_3^1 - f_4^3$ |
| 74 | 52,166 | 454,69 | (1) | — | $f_5^2 - \gamma_5^1$ |
| 82 | 66,888 | 380,69 | 10 | III | $\bar{\gamma}_4^1 - \gamma_4^1$ |
| 82 | 69,569 | 367,26 | 15 | III | $\bar{\gamma}_5^1 - \gamma_5^1$ |
| 82 | 71,578 | 357,21 | 5 | III | $\bar{\gamma}_3^1 - \gamma_3^1$ |
| 82 | 78,345 | 323,43 | 4 | III | $\bar{\gamma}_2^1 - \gamma_2^1$ |
| 74 | 81,577 | 307,34 | (1 *u*) | — | $f_4^2 - \gamma_3^1$ |
| 37 | 83,582 | 297,36 | (3 *u*) | — | $p_3^1 - D_3^2$? |
| 82 | 83,946 | 295,55 | 3 | III | $\bar{\gamma}_1^1 - \gamma_1^1$ |
| 66 | 84,516 | 292,72 | (2) | — | $F_4^1 - g_4^1$ |
| 68 | 89,40 | 268,40 | (1) | — | $\gamma_3^1 - f_3^3$ |
| 68 | 90,306 | 263,93 | (2) | — | $\gamma_5^1 - f_4^3$ |
| 67 | 92,070 | 255,23 | (4) | — | $\delta_4^1 - f_5^3$ |
| 82 | 4517,121 | 131,81 | 4 | III | $\bar{\gamma}_1^1 - \gamma_2^1$ |

*) Mittelwert aus den Angaben von Krebs, Dhein und Exner-Haschek.

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 74 | 4525,802 | 22089,35 | (1) | — | $f_4^2 - \gamma_4^1$ |
| 74 | 26,501 | 085,95 | (1) | — | $f_5^2 - \gamma_6^1$ |
| 81 | 27,936 | 078,90 | 2 | III | $\delta_5^1 - \varphi_4^1$ |
| 82 | 30,985 | 064,08 | 30 | II | $\varphi_6^1 - \varphi_6^1$ |
| 37 | 32,605 | 056,20 | (1) | — | $p_2^1 - D_3^2$ |
| 82 | 33,998 | 049,42 | 7 | III | $\varphi_2^1 - \varphi_3^1$ |
| 82 | 43,836 | 21973,50 | 6 | III | $\varphi_8^1 - \varphi_4^1$ |
| 88 | 53,331 | 955,81 | (2) | — | $\gamma_6^1 - f_5^3$ |
| 74 | 63,56 | 907,43 | (1) | — | $f_3^2 - \gamma_2^1$ |
| 82 | 65,000 | 896,81 | 15 | III | $\varphi_4^1 - \varphi_5^1$ |
| 60 | 74,938 | 852,11 | (1) | — | $F_4^1 - d_4^1$ |
| 66 | 80,133 | 827,33 | 4 | I A | $F_4^1 - g_5^1$ |
| 81 | 80,964 | 821,38 | (1) | — | $\delta_4^1 - \varphi_3^1$ |
| 82 | 81,618 | 820,25 | 20 | III | $\varphi_5^1 - \varphi_6^1$ |
| 74 | 86,932 | 794,98 | (2) | — | $f_4^2 - \gamma_5^1$ |
| 70 | 88,700 | 786,58 | 1 | I A | $f_5^2 - \delta_4^1$ |
| 63 | 91,375 | 773,89 | (1) | — | $F_4^1 - f_3^1$ |
| 74 | 94,356 | 759,76 | (1) | — | $f_3^2 - \gamma_3^1$ |
| 39 | 4608,903 | 691,08 | (2) | — | $p_3^2 - D_2^2$ |
| 81 | 23,024 | 624,82 | (2) | — | $\delta_3^1 - \gamma_2^1$ |
| 70 | 28,938 | 597,67 | (2) | — | $f_4^2 - \delta_3^1$ |
| 81 | 29,380 | 595,13 | 15 | III | $\delta_5^1 - \varphi_5^1$ |
| 88 | 31,10 | 587,12 | (1) | — | $\gamma_5^1 - f_5^3$ |
| 74 | 40,813 | 541,93 | (3) | — | $f_3^2 - \gamma_4^1$ |
| 74 | 45,143 | 521,86 | (1) | — | $f_2^2 - \gamma_2^1$ |
| 60 | 52,470 | 487,97 | (1) | — | $F_3^1 - d_3^1$ |
| 81 | 57,399 | 465,23 | (2) | — | $\delta_2^1 - \varphi_1^1$ |
| 81 | 63,411 | 437,55 | 12 | III | $\delta_4^1 - \varphi_4^1$ |
| 74 | 77,246 | 374,13 | (1) | — | $f_2^2 - \gamma_3^1$ |
| 81 | 82,363 | 350,79 | 9 | III? | $\delta_3^1 - \varphi_3^1$ |
| 63 | 85,851 | 334,88 | (1 *u*) | — | $F_4^1 - f_4^1$ |
| 81 | 93,193 | 301,51 | 6 | IV? | $\delta_2^1 - \varphi_2^1$ |
| 81 | 98,370 | 278,05 | 3 | IV? | $\delta_1^1 - \varphi_1^1$ |
| 66 | 99,171 | 274,42 | (2) | — | $F_3^1 - g_4^1$ |
| 42 | 4727,746 | 145,83 | (1) | — | $p_3^2 - F_3^2$ |
| 70 | 27,924 | 145,04 | 3 | I A | $f_5^2 - \delta_5^1$ |
| 70 | 32,010 | 126,78 | (2) | — | $f_4^2 - \delta_4^1$ |
| 81 | 34,834 | 114,18 | 2 | III? | $\delta_1^1 - \varphi_2^1$ |
| 39 | 37,776 | 101,18 | 2 | II A | $p_3^2 - D_2^2$ |
| 81 | 49,684 | 048,15 | 10 | III | $\delta_5^1 - \varphi_6^1$ |
| 81 | 54,372 | 027,41 | 3 | III | $\delta_2^1 - \varphi_3^1$ |
| 81 | 68,096 | 20966,89 | 5 | III | $\delta_3^1 - \varphi_4^1$ |
| 81 | 71,105 | 953,67 | 6 | III | $\delta_4^1 - \varphi_5^1$ |
| 83 | 76,328 | 930,75 | 6 | III | $\gamma_2^1 - \varphi_1^1$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 83 | 4780,001 | 20914,67 | 10 | III | $\gamma_3^1 - \varphi_2^1$ |
| 39 | 81,426 | 908,43 | 3 | II A | $p_3^2 - D_3^2$ |
| 63 | 82,561 | 903,47 | (1) | — | $F_4^1 - f_5^1$ |
| 83 | 92,867 | 858,53 | 15 | III | $\gamma_4^1 - \varphi_3^1$ |
| 72 | 96,376 | 843,28 | 1 | II A | $f_5^2 - \overline{\varphi_4^1}$ |
| 83 | 4813,482 | 769,18 | 20 | III | $\gamma_5^1 - \varphi_4^1$ |
| 83 | 14,984 | 767,03 | 2 | III | $\gamma_2^1 - \varphi_2^1$ |
| 70 | 37,852 | 664,57 | (2) | — | $f_2^2 - \delta_3^1$ |
| 83 | 40,267 | 654,27 | 25 | III | $\gamma_6^1 - \varphi_5^1$ |
| 83 | 43,462 | 640,65 | 3 | III | $\gamma_3^1 - \varphi_3^1$ |
| 72 | 55,233 | 590,60 | (1) | — | $f_4^2 - \overline{\varphi_3^1}$ |
| 42 | 63,457 | 555,37 | (1) | — | $p_2^2 - \overline{F_3^2}$ |
| 83 | 67,680 | 537,95 | 25 | II | $\gamma_7^1 - \varphi_6^1$ |
| 70 | 80,22 | 485,18 | (1) | — | $f_4^2 - \delta_5^1$ |
| 83 | 82,712 | 474,73 | 2 | III | $\gamma_4^1 - \varphi_4^1$ |
| 2 | 99,516 | 404,50 | 2 | III A | $P_2^1? - D_3^2$ |
| 72 | 4907,12 | 372,86 | (1) | — | $f_5^2 - \overline{\varphi_5^1}$ |
| 72 | 12,404 | 350,97 | 1 | I A | $f_3^2 - \overline{\varphi_2^1}$ |
| 39 | 20,264 | 318,47 | 1 | III A | $p_2^2 - D_3^2$ |
| 83 | 28,292 | 285,35 | 2 | III | $\gamma_5^1 - \varphi_5^1$ |
| 42 | 32,876 | 266,51 | (3 *d i*) | — | $p_3^2 - \overline{F_4^2}$ |
| 83 | 35,21 | 256,93 | (1) | — | $\gamma_3^1 - \varphi_4^1$ |
| 72 | 53,180 | 183,43 | 2 | I A | $f_4^2 - \overline{\varphi_4^1}$ |
| 72 | 59,685 | 156,96 | (1) | — | $f_2^2 - \overline{\varphi_1^1}$ |
| 72 | 66,580 | 128,98 | 2 | I A | $f_5^2 - \overline{\varphi_6^1}$ |
| 83 | 71,956 | 107,21 | 2 | IV | $\gamma_6^1 - \varphi_6^1$ |
| 72 | 88,02 | 042,5 | 2 | I A | $f_3^2 - \overline{\varphi_3^1}$ |
| 83 | 5000,87 | 19990,96 | (1) | — | $\gamma_4^1 - \varphi_5^1$ |
| 72 | 07,288 | 965,35 | (2) | — | $f_2^2 - \overline{\varphi_2^1}$ |
| 76 | 13,358 | 941,16 | (1) | — | $f_4^1 - f_3^3$ |
| 76 | 33,36 | 861,93 | (1) | — | $f_3^1 - f_2^3$ |
| 3 a | 34,02 | 859,32 | (1) | — | $P_2^1? - \overline{F_3^2}$ |
| 2 | 94,943 | 621,86 | 8 | III | $P_2^1? - D_3^2$ |
| 76 | 5122,774 | 515,27 | 8 | IV ? | $f_2^1 - f_2^3$ |
| 76 | 26,200 | 502,20 | 10 | IV ? | $f_3^1 - f_3^3$ |
| 76 | 46,775 | 424,24 | 15 | IV ? | $f_4^1 - f_4^3$ |
| 11 | 49,800 | 412,84 | 4 | II | $p_2^1 - d_1^2$ |
| 11 | 65,148 | 355,15 | 3 | IV ? | $p_3^1 - d_2^2$ |
| 76 | 5212,702 | 178,59 | 25 | III | $f_5^1 - f_5^3$ |
| 76 | 19,015 | 155,38 | 2 | V | $f_2^1 - f_3^3$ |
| 11 | 30,204 | 114,40 | 25 | II | $p_2^1 - d_2^2$ |
| 11 | 47,912 | 049,91 | 15 | II | $p_1^1 - d_1^2$ |
| 76 | 65,780 | 18985,28 | 4 | V | $f_3^1 - f_4^3$ |
| 77 | 66,484 | 982,43 | 25 | II | $g_3^1 - f_3^3$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 77 | 5268,490 | 18975,50 | 10 | III | $g_3^1 - f_2^3$ |
| 77 | 80,632 | 931,87 | 20 | III | $g_5^1 - f_4^3$ |
| 11 | 5301,036 | 859,00 | 15 | II | $p_3^1 - d_3^2$ |
| 75 | 26,239 | 769,77 | 3 | IV | $d_3^1 - f_3^3$ |
| 11 | 31,450 | 751,42 | 15 | II | $p_1^1 - d_2^2$ |
| 76 | 32,650 | 747,21 | 5 | III | $f_4^1 - f_5^3$ |
| 77 | 52,046 | 679,26 | 20 | III | $g_6^1 - f_5^3$ |
| 75 | 64,84 | 634,74 | (2) | — | $d_2^1 - f_2^3$ |
| 11 | 69,580 | 618,27 | 20 | I | $p_2^1 - d_3^2$ |
| 77 | 70,350 | 615,59 | (1) | — | $g_7^1 - f_3^3$ |
| 38 | 81,120 | 578,34 | 5 | III | $p_2^2 - D_2^1$ |
| 77 | 5413,734 | 466,42 | (1 $u$) | — | $g_4^1 - f_4^3$ |
| 18 | 26,74 | 422,16 | (1) | — | $p_3^2 - f_2^2$ |
| 75 | 52,299 | 335,81 | 3 | V | $d_1^1 - f_2^3$ |
| 38 | 69,302 | 278,80 | 4 | III A | $p_3^2 - D_3^1$ |
| 75 | 70,463 | 274,93 | 4 | V | $d_2^1 - f_3^3$ |
| 75 | 77,081 | 252,84 | 5 | V | $d_3^1 - f_4^3$ |
| 11 | 83,336 | 232,02 | 40 | I | $p_3^1 - d_4^2$ |
| 75 | 83,950 | 229,99 | 10 | V | $d_4^1 - f_5^3$ |
| 18 | 5501,511 | 171,79 | (1) | — | $p_2^2 - f_3^2$ |
| 40 | 30,76 | 075,69 | 10 | II | $p_3^1 - F_4^1$ |
| 1 | 90,728 | 17881,80 | 10 | II | $P_2^1? - D_2^1$ |
| 47 | 5639,997 | 725,59 | 1 | II A | $P_2^1? - f_2^2$ |
| 38 | 51,70 | 688,89 | (4) | — | $p_2^2 - D_3^1$ |
| 41 | 5878,03 | 007,79 | (2) | — | $p_2^2 - F_3^1$ |
| 1 | 83,404 | 16992,26 | (3) | — | $P_2^1? - D_3^1$ |
| 14 | 5922,350 | 880,53 | (1) | — | $p_2^2 - d_3^2$ |
| 14 | 35,372 | 843,48 | 6 | III | $p_3^2 - d_4^2$ |
| 10 | 84,182 | 706,10 | 3 | III? | $p_2^1 - d_1^1$ |
| 78 | 89,531 | 691,04 | (1) | — | $d_4^2 - f_3^3$ |
| 44 | 93,49 | 680,18 | (1) | — | $P_2^1? - d_2^2$ |
| 10 | 6005,008 | 648,16 | (3) | — | $p_0^1 - d_2^1$ |
| 85 | 58,27 | 501,80 | (4) | — | $G_5^1 - f_4^3$ |
| 10 | 93,138 | 407,38 | 10 | I | $p_2^1 - d_2^1$ |
| 10 | 6116,982 | 343,42 | 8 | I | $p_1^1 - d_1^1$ |
| 3 | 29,15 | 310,98 | (3) | — | $P_2^1? - F_3^1$ |
| 68 | 43,78 | 272,4 | (4) | — | $F_3^1 - g_3^1?$ |
| 78 | 81,00 | 174,13 | (5) | — | $d_4^2 - f_4^3$ |
| 10 | 88,980 | 153,29 | 10 | II A | $p_1^1 - d_3^1$ |
| 78 | 6223,37 | 064,03 | (6) | — | $d_3^2 - f_3^3$ |
| 10 | 31,050 | 044,23 | 10 | III | $p_1^1 - d_2^1$ |
| 85 | 53,99 | 15985,37 | (3) | — | $G_4^1 - f_3^3$ |
| 78 | 76,62 | 927,75 | (5) | — | $d_3^2 - f_2^3$ |
| 10 | 82,640 | 912,48 | 40 | I | $p_2^1 - d_3^1$ |

| Nr. | $\lambda_{int}$ | $\nu_{vac}$ | Intensität | Klasse | Kombination |
|---|---|---|---|---|---|
| 80 | 6352,80 | 15736,75 | (2) | — | $g_5^3 - f_4^3$ |
| 84 | 86,68 | 653,27 | (6) | — | $F_4^1 - f_5^3$ |
| 78 | 96,52 | 629,18 | 2 | V | $d_1^3 - f_2^3$ |
| 78 | 6421,71 | 567,89 | 2 | V | $d_2^3 - f_3^3$ |
| 78 | 30,30 | 547,08 | 2 | V | $d_3^3 - f_4^3$ |
| 80 | 31,08 | 545,21 | (5) | — | $g_4^3 - f_3^3$ |
| 10 | 50,231 | 499,05 | 80 | I | $p_3^1 - d_4^1$ |
| 78 | 51,14 | 496,86 | 3 *n* | V | $d_4^3 - f_5^3$ |
| 13 | 6551,45 | 259,58 | 3 | III | $p_3^3 - d_2^1$ |
| 79 | 54,84 | 251,69 | (2) | — | $f_4^3 - f_3^3$ |
| 80 | 6638,40 | 059,72 | (1) | — | $g_5^3 - f_5^3$ |
| 80 | 45,33 | 044,01 | (2) | — | $g_3^3 - f_3^3$ |
| 80 | 52,32 | 15028,21 | (3) | — | $g_4^3 - f_4^3$ |
| 16 | 72,96 | 14981,72 | (2) | — | $p_3^1 - f_4^1$ |
| 13 | 78,812 | 968,60 | 4 [5] [1]) | II | $p_2^3 - d_1^1$ |
| 79 | 6717,61 | 882,15 | (3) | — | $f_2^3 - f_2^3$ |
| 79 | 67,393 | 772,68 | (1) | — | $f_3^3 - f_3^3$ |
| 13 | 71,05 | 764,68 | 20 [50] | I | $p_3^3 - d_3^1$ |
| 79 | 84,89 | 734,60 | (4) | — | $f_4^3 - f_4^3$ |
| 79 | 6809,01 | 682,36 | (5) | — | $f_5^3 - f_5^3$ |
| 13 | 14,954 | 669,57 | 15 [40] | I | $p_2^3 - d_3^1$ |
| 13 | 72,42 | 547,00 | 10 [40] | I | $p_1^3 - d_1^1$ |
| 43 | 7004,82 | 271,95 | [3] | III | $P_2^1? - d_1^1$ |
| 13 | 16,596 | 248,01 | 3 [35] | I | $p_1^3 - d_2^1$ |
| 13 | 52,854 | 174,76 | 8 [60] | I | $p_2^3 - d_3^1$ |
| 13 | 84,970 | 110,50 | 15 [100] | I | $p_3^3 - d_4^1$ |
| 85 n | 97,84 | 084,91 | (1) | — | $G_5^3 - f_5^3$ |
| 17 | 7124,45 | 032,31 | [1] | III | $p_3^3 - f_3^1$ |
| 43 | 54,71 | 13972,98 | [8] | II | $P_2^1? - d_2^1$ |
| 17 | 7250,09 | 789,15 | [1] | III A | $p_2^3 - f_2^1$ |
| 17 | 7354,61 | 593,18 | [3] | III | $p_3^3 - f_4^1$ |
| 43 | 7417,40 | 478,11 | [10] | II | $P_2^1? - d_3^1$ |
| 17 | 37,15 | 442,31 | [1] | III A | $p_2^3 - f_3^1$ |
| 17 | 78,78 | 367,48 | (1) | — | $p_1^3 - f_2^1$ |
| 46 | 7843,61 | 12745,73 | (1) | — | $P_2^1? - f_3^1$ |

Als Resonanzlinien des Co-Spektrums sind nach unserer Termordnung die Linien $f^1 \bar{\varphi}^1$ anzusehen. Es sind also auch in diesem Spektrum die Resonanzlinien Interkombinationen. Niveaumäßig liegt dies daran, daß sich die Sextetterme am nächsten von allen übrigen Termen an die Gruppe

[1]) Die Zahlen in eckigen Klammern beziehen sich auf die zweite Kingsche Arbeit, l. c.

der tiefsten Energiestufen ($f^1$, $f^2$, $F^1$, $p^1$ ...) heranschieben. Man vergleiche hierzu wieder das Niveauschema des Eisens, welches dieselbe Erscheinung zeigt. Zum Schlusse erübrigt sich noch, darauf hinzuweisen, daß ein $f$-Term als Grundterm des Co-Atoms weder mit dem Bohrschen noch mit dem Stonerschen Schema des periodischen Systems im Einklang steht; nach beiden ist ein $d$-Term zu erwarten. Co steht an einer Stelle kurz vor dem endgültigen Abschluß der $M$-Schale, so daß wohl an eine Extravaganz des Leuchtelektrons bis in die $N_{43}$- oder $N_{44}$-Bahn kaum zu denken ist.

Alle klassifizierten Linien des Co-Spektrums sind in Tabelle 5 zusammengestellt. In der Spalte Int. (= Intensität) bedeuten zwischen $\lambda$ 2987,172 und $\lambda$ 7843,61 Zahlen ohne Klammer Intensitäten nach King, eingeklammerte Zahlen sind Angaben von anderen Beobachtern; zwischen $\lambda$ 2287,86 und $\lambda$ 2987,172 haben wir unsere eigenen Intensitätsschätzungen nach Aufnahmen dieses Spektralbereichs durch Zahlen ohne Klammern bezeichnet; die eingeklammerten Werte weisen wiederum auf andere Beobachter hin. $R$ zeigt vollständige, $r$ teilweise Selbstumkehr an; für Absorptionslinien ist die Abkürzung abs. gebraucht.

Wir möchten nicht versäumen, Herrn Prof. A. Sommerfeld unseren Dank zu sagen für vielfachen Rat und Hilfe; desgleichen sind wir dem International Board of Education wegen eines Reisestipendiums zu Dank verpflichtet. Herr E. Muñoz (Madrid) hat uns eine Zahl von Aufnahmen des Co-Spektrums, eine Reihe von ihm gefundener Wellenzahldifferenzen und außerdem Vakuumreduktionen überlassen, wofür wir ihm besonders dankbar sind.

München, Institut für theoretische Physik, Februar 1925.

# Auswahlprinzip und Nadelstrahlung.

Von **Erna Weber** in Charlottenburg.

(Eingegangen am 26. März 1925.)

Der vorliegenden Arbeit liegt die Frage zugrunde, ob das Rubinoviczsche Auswahlprinzip seine Gültigkeit behält, wenn die von einem Elektron eines Atomsystems ausgesandte Strahlung als Oseensche Nadelstrahlung erfolgt. Die Rechnung führt zu dem Ergebnis, daß das Auswahlprinzip für ein kräftefreies Atom bestehen bleibt, daß es aber versagt beim Auftreten eines äußeren elektrischen Feldes. — Ferner ergibt sich die Existenz eines Schwingungsfeldes, das den Maxwellschen Gleichungen gehorcht, aber nicht ausstrahlt.

Das Impulsmoment eines Atoms wird durch die Quantenbedingung des Rotators,

$$p = k \cdot \frac{h}{2\pi}, \tag{1}$$

ganzzahlig festgelegt. Die Änderung des Impulsmoments hängt also mit der Änderung der azimutalen Quantenzahl zusammen mittels der Gleichung

$$\Delta p = \Delta k \cdot \frac{h}{2\pi}. \tag{2}$$

Nach dem Satz von der Erhaltung des Impulsmoments darf aber der frei werdende Betrag an Impulsmoment nicht verlorengehen, sondern muß sich im Impulsmoment der Strahlung wiederfinden, vorausgesetzt, daß der Impulsmomentsatz überhaupt für eine Bohrsche Ausstrahlung seine Gültigkeit behält. Diese Voraussetzung macht Rubinovicz[1]) und setzt daher $\Delta p$ gleich dem Impulsmoment $\mathfrak{N}$ einer emittierten Kugelwelle, worin

$$\mathfrak{N} = \frac{W}{2\pi\nu} \cdot \frac{2ab\sin(\beta-\alpha)}{a^2+b^2} \tag{3}$$

ist. $W$ bezeichnet die ausgesandte Energie und ist nach der Quantenbedingung des Oszillators durch $h \cdot \nu$ zu ersetzen. Somit wird

$$\mathfrak{N} = \frac{h}{2\pi} \cdot \frac{2ab\sin(\beta-\alpha)}{a^2+b^2}. \tag{4}$$

$a$ und $b$ sind die Amplituden der Komponenten des Hertzschen Vektors, $\alpha$ und $\beta$ sind die Phasenkonstanten dieser Komponenten. Durch Gleichsetzen von (2) und (4) folgt

$$\Delta k = \frac{2ab\sin(\beta-\alpha)}{a^2+b^2}, \tag{5}$$

eine Bedingungsgleichung für die Änderung der azimutalen Quantenzahl, deren Diskussion[1]) ergibt, daß

$$|\Delta k| \leq 1$$

[1]) Rubinovicz, Phys. ZS. **19**, 441, 1918.

ist. $\Delta k$ ist die Differenz zweier Quantenzahlen $k_a$ und $k_e$, wenn $k_a$ die der Anfangsbahn, $k_e$ die der Endbahn zugehörige Quantenzahl ist. Daher ist $\Delta k$ notwendig ganzzahlig. Es gibt aber nur drei ganze Zahlen, die dem Absolutwert nach nicht größer als 1 sind, nämlich

$$\Delta k = +1, \quad \Delta k = 0, \quad \Delta k = -1,$$

so daß sich folgende drei Möglichkeiten ergeben:

$$\Delta k = \begin{cases} +1 & a = b & \beta - \alpha = \pi/2, \\ 0 & a = 0 & b = 0 \text{ oder } \beta - \alpha = 0, \pi, \\ -1 & a = b & \beta - \alpha = -\pi/2. \end{cases}$$

Somit ergibt sich auf Grund der Voraussetzung des Satzes von der Erhaltung des Impulsmomentes ein Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl, nach welchem also ein mit Ausstrahlung verbundener Übergang des Elektrons aus einer stationären Bahn in eine andere nicht in beliebiger Weise erfolgen kann, sondern an die Bedingung geknüpft ist, daß sich dabei die das Impulsmoment des Atoms bestimmende azimutale Quantenzahl höchstens um eine Einheit ändert.

Das Auswahlprinzip ist unter der Annahme abgeleitet worden, daß die Aussendung von Strahlung in Form von Kugelwellen erfolgt. Nachdem aber Einstein[1]) gezeigt hat, daß die Annahme von Kugelwellen nicht notwendig ist, im Gegenteil erst die Annahme einer einseitig gerichteten Strahlung zu einer widerspruchsfreien Strahlungstheorie führt, drängt sich die Frage auf, ob das Rubinoviczsche Auswahlprinzip auch für diese Einsteinsche Strahlung gilt. Wesentlich für die Einsteinsche Theorie ist, daß bei den Strahlungsprozessen neben dem Energieaustausch auch dem Impulsaustausch zwischen Molekül und Strahlung Rechnung getragen wird. Ebenso wie in der klassischen Elektrodynamik ein Körper, der die Energie $\varepsilon$ ausstrahlt, einen Rückstoß $\varepsilon/c$ erhält, wenn die Strahlungsmenge $\varepsilon$ nach der gleichen Richtung ausgesandt wird, so soll auch in der Quantentheorie bei jedem elementaren Ausstrahlungsprozeß ein Impuls $\frac{\varepsilon_m - \varepsilon_n}{c} = \frac{h \cdot \nu}{c}$ auf das Molekül übertragen werden, wenn $\varepsilon_m$ und $\varepsilon_n$ die Energiewerte in zwei stationären Zuständen bedeuten. Die bei einem Elementarprozeß ausgesandte Strahlung muß daher notwendig gerichtet sein. Die Ausstrahlung in Kugelwellen hat in der Einsteinschen Theorie keinen Platz.

Die von Einstein gestellte Forderung wurde von Oseen[2]) mathematisch formuliert. Oseen zeigt, daß die klassische elektrodynamische

[1]) A. Einstein, Phys. ZS. **18**, 121, 1917.
[2]) C. W. Oseen, Ann. d. Phys. **69**, 202, 1922.

Theorie den Einsteinschen Anschauungen nicht widerstrebt, sondern sich gerade aus den Maxwellschen Gleichungen Lösungen auffinden lassen, derart, daß sie geeignet erscheinen, eine Einsteinsche Impulsstrahlung darzustellen, da sie eine monochromatische Strahlung darstellen, deren Energie bis auf einen beliebig kleinen Bruchteil durch einen beliebig kleinen Raumwinkel ins Unendliche abströmt (Nadelstrahlung). Den von Oseen gegebenen Ansatz für den Hertzschen Vektor $\mathfrak{P}$:

$$\mathfrak{P}_x = 0,$$

$$\mathfrak{P}_y = 0,$$

$$\mathfrak{P}_z = \left\{a_0 + a_1\left(\frac{i}{k}\frac{\partial}{\partial x}\right) + a_2\left(\frac{i}{k}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2 + \cdots a_n\left(\frac{i}{k}\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\right\}\frac{e^{i(wt-kr)}}{r},$$

worin die $a_n$ willkürliche Konstante sind und $\mathfrak{P}$ der Gleichung

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{P}}{\partial t^2} = c^2 \Delta \mathfrak{P} \text{ genügt,} \quad k = \frac{w}{c}$$

wählen wir als Ausgangspunkt und erweitern ihn wie folgt. Wir setzen

$$\mathfrak{P}_n = \sum_0^\infty \mathfrak{p}_n \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n},$$

worin

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{p}_{nx} &= \left(\frac{i}{k}\right)^n a_n e^{i(\alpha + wt)}, \\ \mathfrak{p}_{ny} &= \left(\frac{i}{k}\right)^n b_n e^{i(\beta + wt)}, \\ \mathfrak{p}_{nz} &= \left(\frac{i}{k}\right)^n c_n e^{i(\gamma + wt)} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

und

$$\varphi = \frac{e^{-ikr}}{r}, \quad r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}.$$

$\alpha$, $\beta$, $\gamma$ sind Phasenkonstante.

Um das Feld der Nadelstrahlung zu berechnen, gehen wir aus von dem Felde einer Kugelwelle. Das Feld der Kugelwelle berechnet sich aus den Maxwellschen Gleichungen:

$$\text{rot } \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \qquad \text{rot } \mathfrak{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t},$$

$$\text{div } \mathfrak{E} = 0, \qquad \text{div } \mathfrak{H} = 0,$$

die bekanntlich die Lösungen besitzen:

$$\mathfrak{E} = \text{rot rot } \mathfrak{P}, \qquad \mathfrak{H} = \frac{1}{c}\text{rot}\frac{\partial \mathfrak{P}}{\partial t}, \tag{7}$$

worin der Hertzsche Vektor $\mathfrak{P}$ gegeben ist durch:

$$\mathfrak{P} = \mathfrak{p}_0 \frac{e^{-ikr}}{r}, \qquad \begin{aligned} \mathfrak{p}_{0x} &= a_0 e^{i(\alpha + wt)}, \\ \mathfrak{p}_{0y} &= b_0 e^{i(\beta + wt)}, \\ \mathfrak{p}_{0z} &= c_0 e^{i(\gamma + wt)}. \end{aligned}$$

Durch Ausdifferenzieren findet man aus (7) für die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ die folgenden Werte:

$$\mathfrak{E}_0 = k^2 \left(\mathfrak{p} - \left(\mathfrak{p}, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{e^{-ikr}}{r} - ik\left(\mathfrak{p} - 3\left(\mathfrak{p}, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{e^{-ikr}}{r^2}. \tag{8}$$

$$\mathfrak{H}_0 = k^2 \left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}\right]\frac{e^{-ikr}}{r} - ik\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}\right]\frac{e^{-ikr}}{r^2}. \tag{9}$$

Hierbei sind in den Gleichungen (8) und (9) nur die Glieder von der Ordnung $1/r$ und $1/r^2$ berücksichtigt worden. Die strenge Berechnung des Feldes liefert noch für $\mathfrak{E}_0$ ein Glied von der Ordnung $1/r^3$, nämlich $-\left(\mathfrak{p} - 3\left(\mathfrak{p}, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{e^{-ikr}}{r^3}$. Dieses kann aber für große Werte von $r$ fortgelassen werden. Dagegen müssen die Glieder mit $1/r^2$ (selbst wenn große Werte von $r$ betrachtet werden) berücksichtigt werden, weil es sich im folgenden darum handelt, den Drehimpuls

$$\frac{1}{4\pi}\int\left[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]\right] r^2\, d\Omega = \frac{1}{4\pi}\int\Big(\mathfrak{E}(\mathfrak{r}, \mathfrak{H}) - \mathfrak{H}(\mathfrak{r}, \mathfrak{E})\Big) r^2\, d\Omega$$

zu berechnen, und dazu werden ja die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ bis zur Ordnung $1/r^2$ [die skalaren Produkte $(\mathfrak{r}, \mathfrak{E})$ und $(\mathfrak{r}, \mathfrak{H})$ also bis zur Ordnung $1/r$] benötigt. Daher müssen wir die Berechnung des Feldes einen Schritt weiterführen als Oseen, dessen Auswertung für $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ nur Glieder von der Ordnung $1/r$ berücksichtigt.

Zum Feld der Nadelstrahlung gelangen wir, indem wir die Gleichungen (8) und (9) $n$ mal nach $x$ differenzieren und dann summieren. An Stelle der $\mathfrak{p}_0$, $a_0$, $b_0$, $c_0$ treten die $\mathfrak{p}_n$, $a_n$, $b_n$, $c_n$, und zur Abkürzung wird für $\frac{e^{-ikr}}{r}$: $\varphi$ gesetzt. Dann ergibt sich für das $n$te Glied der Näherungswert:

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{E}_n = {} & k^2 \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n}\left(\mathfrak{p}_n - \left(\mathfrak{p}_n, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - n k^2 \frac{\partial^{n-1}\varphi}{\partial x^{n-1}} \frac{\partial}{\partial x}\left\{\left(\mathfrak{p}_n, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right\} \\ & - ik \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n} \cdot \frac{1}{r}\left(\mathfrak{p}_n - 3\left(\mathfrak{p}_n, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right), \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{H}_n = {} & k^2 \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}_n\right] + n k^2 \frac{\partial^{n-1}\varphi}{\partial x^{n-1}} \cdot \frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}_n\right] \\ & - ik \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n} \cdot \frac{1}{r}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}_n\right]. \end{aligned}\right\} \tag{11}$$

Auch hier sind nur die Glieder berücksichtigt, die sich wie $1/r$ oder $1/r^2$ verhalten.

Wir bilden ferner die skalaren Produkte $(\mathfrak{r}, \mathfrak{E}_n)$ und $(\mathfrak{r}, \mathfrak{H}_n)$, die später benötigt werden.

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{E}_n) = -nk^2 \frac{\partial^{n-1}\varphi}{\partial x^{n-1}} r \left( \mathfrak{p}_n, \frac{\partial\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \right) + 2ik \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n} \cdot \frac{1}{r} (\mathfrak{p}_n, \mathfrak{r}), \quad (12)$$

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{H}_n) = nk^2 \frac{\partial^{n-1}\varphi}{\partial x^{n-1}} [\mathfrak{p}_n, \mathfrak{r}] \frac{\partial\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x}. \quad (13)$$

wobei berücksichtigt ist, daß $\left(\mathfrak{r}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, \mathfrak{p}_n\right]\right) = 0$, $\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 = 1$ ist und davon Gebrauch gemacht ist, daß

$$\mathfrak{r} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \left(\mathfrak{p}_n, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \frac{\mathfrak{r}}{r} \right\} = r \left( \frac{\mathfrak{r}}{r} \frac{\partial\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \right) \cdot \left(\mathfrak{p}_n, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) + r \left( \mathfrak{p}_n, \frac{\partial\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \right)$$

ist. Das erste Glied rechts verschwindet aber, weil

$$\left( \frac{\mathfrak{r}}{r} \frac{\partial\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \right) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 = 0$$

ist. Es sind noch die Summationen über $n$ auszuführen. Dabei wird zur Abkürzung im folgenden eingeführt:

$$\left.\begin{aligned} F\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_0^\infty a_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^n, & F'\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_1^\infty n\, a_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^{n-1}, \\ G\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_0^\infty b_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^n, & G'\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_1^\infty n\, b_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^{n-1}, \\ H\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_0^\infty c_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^n, & H'\left(\tfrac{x}{r}\right) &= \sum_1^\infty n\, c_n \left(\tfrac{x}{r}\right)^{n-1} \end{aligned}\right\} \quad (14)$$

und

$$\left.\begin{aligned} U_x &= F\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\alpha + wt)}, & U_x' &= F'\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\alpha + wt)}, \\ U_y &= G\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\beta + wt)}, & U_y' &= G'\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\beta + wt)}, \\ U_z &= H\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\gamma + wt)}, & U_z' &= H'\left(\tfrac{x}{r}\right) e^{i(\gamma + wt)}. \end{aligned}\right\} \quad (15)$$

Wir entwickeln $\frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n}$:

$$\frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n} = \frac{\partial^n \left(\frac{e^{-ikr}}{r}\right)}{\partial x^n} = (-ik)^n \left(\frac{x}{r}\right)^n \frac{e^{-ikr}}{r} + \cdots \tag{16}$$

und können die Entwicklung bereits nach dem ersten Gliede abbrechen. Wegen der Begründung sei auf S. 379 verwiesen. Es folgt dann nach (6):

$$\sum_0^\infty \mathfrak{p}_n \frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n} = U \frac{e^{-ikr}}{r}, \tag{17}$$

$$\sum_1^\infty \mathfrak{p}_n n \frac{\partial^{n-1} \varphi}{\partial x^{n-1}} = \left(\frac{i}{k}\right) U' \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{18}$$

Führt man diese Summenwerte in die Gleichungen (10) und (11) ein, so ergibt sich

$$\Sigma \mathfrak{E}_n = \mathfrak{E} = k^2 \left\{ U - \left(U, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \frac{\mathfrak{r}}{r} \right\} \frac{e^{-ikr}}{r}, \tag{19}$$

$$\Sigma \mathfrak{H}_n = \mathfrak{H} = k^2 \left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, U\right] \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{20}$$

Aus den Gleichungen (12) und (13) wird

$$\Sigma (\mathfrak{r}, \mathfrak{E}_n) = (\mathfrak{r}, \mathfrak{E}) = 2ik \left(U, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) \frac{e^{-ikr}}{r} - ik \left( U', \frac{\partial \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \right) e^{-ikr}, \tag{21}$$

$$\Sigma (\mathfrak{r}, \mathfrak{H}_n) = (\mathfrak{r}, \mathfrak{H}) = ik [U', \mathfrak{r}] \frac{\partial \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} \frac{e^{-ikr}}{r}. \tag{22}$$

Nun ist $\left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right) = \mathfrak{r}_1$ (Einheitsvektor) und

$$\frac{\partial \left(\frac{\mathfrak{r}}{r}\right)}{\partial x} = \frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial x} = \frac{\mathfrak{s}}{r},$$

wenn

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{s}_0 - \mathfrak{r}_1 \left(\frac{x}{r}\right)$$

und $\mathfrak{s}_0$ ein Vektor mit den Komponenten (1, 0, 0) ist. Dann wird aus den Gleichungen (21) und (22):

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{E}) = ik \{2 (U, \mathfrak{r}) - r (U', \mathfrak{s})\} \frac{e^{-ikr}}{r^2}, \tag{23}$$

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{H}) = ik \{[U', \mathfrak{r}] \mathfrak{s}_0\} \frac{e^{-ikr}}{r^2} = ik [U', \mathfrak{r}]_x \frac{e^{-ikr}}{r^2}. \tag{24}$$

Wir gehen zum reellen Teil von $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$, $(\mathfrak{r}, \mathfrak{E})$ und $(\mathfrak{r}, \mathfrak{H})$, über, indem wir setzen:

$$\left.\begin{aligned} Q &= Re\,(U e^{-ikr}), \\ Q' &= Re\,(iU' e^{-ikr}), \\ Q'' &= Re\,(iU e^{-ikr}), \end{aligned}\right\} \tag{25}$$

d. h. es ist

$$Q_x = \cos(wt + \alpha - kr)\, F\left(\frac{x}{r}\right),$$

$$Q_y = \cos(wt + \beta - kr)\, G\left(\frac{x}{r}\right),$$

$$Q_z = \cos(wt + \gamma - kr)\, H\left(\frac{x}{r}\right),$$

$$Q'_x = -\sin(wt + \alpha - kr)\, F'\left(\frac{x}{r}\right) \text{ usw.},$$

$$Q''_x = -\sin(wt + \alpha - kr)\, F\left(\frac{x}{r}\right) \text{ usw.}$$

Dann wird aus (19) und (20):

$$\mathfrak{E} = \frac{k^2}{r}\left\{Q - \left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\frac{\mathfrak{r}}{r}\right\}, \tag{26}$$

$$\mathfrak{H} = \frac{k^2}{r}\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q\right], \tag{27}$$

und (21) und (22) gehen über in

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{E}) = \frac{2k}{r}\left(Q'', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) + \frac{k}{r}\left(\frac{x}{r}\right)\left(Q', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) - \frac{k}{r}\, Q'_x \tag{28}$$

$$(\mathfrak{r}, \mathfrak{H}) = \frac{k}{r^3}\,[Q', \mathfrak{r}]_x \tag{29}$$

Wir berechnen nun die vom Atom während der Emissionsdauer $T$ emittierte Energie.

In der Zeiteinheit wird durch die Kugelfläche (vom Radius $r$) die Energie gestrahlt:

$$W = \int \mathfrak{S}_r\, r^2\, d\Omega,$$

wenn $\mathfrak{S}_r$ die radiale Komponente des Strahlungsvektors $\mathfrak{S} = \frac{c}{4\pi}\,[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}]$ ist. Die während der Zeit $T$ ausgestrahlte Energie ist dann

$$W_T = \int_0^T W\, dt = \int_0^T dt \int_{\vartheta,\varphi} \mathfrak{S}_r\, r^2\, d\Omega.$$

Wir bilden das Vektorprodukt aus $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$:

$$[\mathfrak{E}, \mathfrak{H}] = -\frac{k^4}{r^3}\left\{\left[Q\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]\right] - \left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]\right]\right\}$$

$$= -\frac{k^4}{r^3}\cdot\frac{\mathfrak{r}}{r}\left\{\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 - Q^2\right\},$$

$$\mathfrak{S} = -\frac{k^4 c\,\mathfrak{r}}{4\pi r^3}\left\{\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 - Q^2\right\},$$

$$\left(\mathfrak{S}_r, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right) = -\frac{k^4 c}{4\pi r^2}\left\{\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 - Q^2\right\},$$

$$W = -\frac{k^4 c}{4\pi}\int_{\vartheta,\varphi}\left(\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)^2 - Q^2\right) d\Omega. \tag{30}$$

oder

$$W = \frac{k^4 c}{4\pi}\left\{\int Q_x^2\left(1 - \left(\frac{x}{r}\right)^2\right) d\Omega + \int Q_y^2\left(1 - \left(\frac{y}{r}\right)^2\right) d\Omega + \int Q_z^2\left(1 - \left(\frac{z}{r}\right)^2\right) d\Omega\right\}$$

$$- \frac{k^4 c}{4\pi}\left\{\int Q_y Q_z \frac{y z}{r^2} d\Omega + \int Q_z Q_x \frac{z x}{r^2} d\Omega + \int Q_x Q_y \frac{x y}{r^2} d\Omega\right\}. \tag{31}$$

Wir gehen zu Polarkoordinaten über durch

$$x = r\cos\vartheta, \quad y = r\sin\vartheta\cos\varphi, \quad z = r\sin\vartheta\sin\varphi.$$

Wir führen ferner die Beziehungen (25) in (31) ein und integrieren über $\vartheta$ und $\varphi$. Für die Auswertung der Integrale in (31) ist zu beachten, daß diejenigen Glieder, die $y/r$ oder $z/r$ linear enthalten, fortfallen, weil sie bei der Integration über $\varphi$ Null ergeben. Ferner kann man $\frac{y^2}{r^2} = \frac{z^2}{r^2}$ setzen, weil sie bei der Integration den gleichen Anteil liefern. Daher ergibt sich

$$\int F\left(\frac{x}{r}\right)\cdot G\left(\frac{x}{r}\right)\frac{x\cdot y}{r^2} d\Omega = \int G\left(\frac{x}{r}\right) H\left(\frac{x}{r}\right)\frac{y\cdot z}{r^2} d\Omega$$

$$= \int H\left(\frac{x}{r}\right) F\left(\frac{x}{r}\right)\frac{z\cdot x}{r^2} d\Omega = 0$$

und

$$\frac{1}{4\pi}\int F^2\left(\frac{x}{r}\right)\left(1 - \left(\frac{x}{r}\right)^2\right) d\Omega = \frac{1}{4\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\vartheta=0}^{\pi} F^2\cdot(1 - \cos^2\vartheta)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{2}\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)\cdot(1 - \xi^2)\, d\xi,$$

worin $\cos\vartheta = \xi$ gesetzt ist.

$$\frac{1}{4\pi}\int G^2\left(\frac{x}{r}\right)\left(1-\left(\frac{y}{r}\right)^2\right)d\Omega = \frac{1}{4\pi}\int_{\varphi=0}^{2\pi}\int_{\vartheta=0}^{\pi} G^2\cdot(1-\sin^2\vartheta\cos^2\varphi)\sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi$$

$$= \frac{1}{4}\int_{-1}^{+1} G^2(\xi)\cdot(1+\xi^2)\,d\xi.$$

$$\frac{1}{4\pi}\int H^2\left(\frac{x}{r}\right)\left(1-\left(\frac{z}{r}\right)^2\right)d\Omega = \frac{1}{4}\int_{-1}^{+1} H^2(\xi)\cdot(1+\xi^2)\,d\xi.$$

Die Integrationen über die Zeit $T$ ergeben

$$\int_0^T \cos^2(wt+\alpha-kr)\,dt = \frac{T}{2}.$$

Demnach wird aus (31)

$$W_T = \frac{k^4 c}{4}\cdot\frac{T}{2}\left\{2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)d\xi + \int_{-1}^{+1}\Big(H^2(\xi)+G^2(\xi)\Big)(1+\xi^2)\,d\xi\right\} \quad (32)$$

oder, da $k = w/c$ ist:

$$W_T = \frac{k^3 w}{4}\cdot\frac{T}{2}\left\{2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)d\xi + \int_{-1}^{+1}\Big(H^2(\xi)+G^2(\xi)\Big)(1+\xi^2)\,d\xi\right\}. \quad (33)$$

Das Impulsmoment der Volumeneinheit wird allgemein gegeben durch

$$\mathfrak{M} = \frac{1}{4\pi c}\Big[\mathfrak{r}\,[\mathfrak{E},\mathfrak{H}]\Big] = \frac{1}{4\pi c}\{\mathfrak{E}(\mathfrak{r},\mathfrak{H}) - \mathfrak{H}(\mathfrak{r},\mathfrak{E})\}. \quad (34)$$

Um das in der Zeit $dt$ durch die Kugel $(r)$ hindurchgetragene Impulsmoment zu erhalten, multiplizieren wir $\mathfrak{M}$ mit dem Volumenelement $r^2\,dr\,d\Omega$, setzen $dr = c\,dt$ und integrieren über $d\Omega$. Das während der Emissionsdauer $T$ durch die Kugel $(r)$ hindurchgetragene Impulsmoment ist dann

$$\mathfrak{M}_T = \int_0^T \mathfrak{M}\,dt,$$

$$\mathfrak{M}_T = \frac{1}{4\pi}\int_0^T dt\int_{\vartheta,\varphi}\{\mathfrak{E}(\mathfrak{r},\mathfrak{H}) - \mathfrak{H}(\mathfrak{r},\mathfrak{E})\}\,r^2\,d\Omega. \quad (35)$$

Die Werte aus den Gleichungen (26) bis (29) für $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, $(\mathfrak{r}, \mathfrak{E})$, $(\mathfrak{r}, \mathfrak{H})$ in die Gleichung (35) eingesetzt, liefern für die $x$-Komponente des Impulsmoments

$$\left.\begin{aligned}\mathfrak{M}_x = {} & \frac{2k^3}{4\pi}\int\left(Q'', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q\right]_x d\Omega + \frac{k^3}{4\pi}\int\left(\frac{x}{r}\right)\left(Q', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q\right]_x d\Omega \\ & + \frac{k^3}{4\pi}\int Q'_x\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]_x d\Omega - \frac{k^3}{4\pi}\int\left(\frac{x}{r}\right)\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[Q', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]_x d\Omega \\ & - \frac{k^3}{4\pi}\int Q_x\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]_x d\Omega.\end{aligned}\right\} \quad (36)$$

Aus dieser Gleichung entnehmen wir die Begründung, warum wir die Entwicklung von $\frac{\partial^n \varphi}{\partial x^n}$ [S. 375, Gl. (16)] bei dem ersten Gliede abbrechen konnten. Hätten wir nämlich dort die Entwicklung weitergeführt, d. h. noch die Glieder mit $\frac{1}{r^2}, \frac{1}{r^3}, \cdots$ mitgenommen, so würden jetzt in der Gleichung (36) Integrale auftreten, die noch mit den Faktoren $\frac{1}{r}, \frac{1}{r^2}, \cdots$ multipliziert wären und daher an dieser Stelle als bedeutungslos fortzulassen wären.

Die Auswertung der Integrale in (36) ergibt, wenn wir wieder von vornherein die auf S. 377 erwähnten zulässigen Vereinfachungen treffen:

$$\frac{k^3}{4\pi}\int Q'_x\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]_x d\Omega = \frac{k^3}{4\pi}\int Q_x\left[Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right]_x d\Omega = 0,$$

$$\frac{2k^3}{4\pi}\int\left(Q'', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q\right]_x d\Omega = \frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\int_0^{\pi} 2H \cdot G \sin^3\vartheta\, d\vartheta$$

$$= \frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\int_{-1}^{+1} 2H(\xi)\,G(\xi)\,(1-\xi^2)\,d\xi.$$

$$\frac{k^3}{4\pi}\int\left(\frac{x}{r}\right)\left(Q', \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q\right]_x d\Omega + \frac{k^3}{4\pi}\int\left(\frac{x}{r}\right)\left(Q, \frac{\mathfrak{r}}{r}\right)\left[\frac{\mathfrak{r}}{r}, Q'\right]_x d\Omega$$

$$= \frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\int_0^{\pi}(G \cdot H)'\cos\vartheta\sin^3\vartheta\, d\vartheta$$

$$= \frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\int_{-1}^{+1}(G(\xi)\cdot H(\xi))'\cdot\xi\,(1-\xi^2)\,d\xi.$$

Durch partielle Integration wird aus dem letzten Integral:

$$= -\frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\int_{-1}^{+1} G(\xi)\,.\,H(\xi)(1-3\xi^2)\,d\xi.$$

Mithin wird aus Gleichung (36), wenn die Integration über die Zeit $T$ noch ausgeführt wird

$$\mathfrak{M}_T = \frac{k^3}{4}\sin(\beta-\gamma)\,T\int_{-1}^{+1}(G(\xi)\,.\,H(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi. \qquad (37)$$

Wir eliminieren $T$ aus der Gleichung (32) und setzen den Wert für $T$ in die letzte Gleichung ein

$$\mathfrak{M}_T = 2\sin(\beta-\gamma)\,\frac{W_T}{\nu r}\cdot\frac{\int_{-1}^{+1} G(\xi)\,.\,H(\xi)(1+\xi^2)\,d\xi}{2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)\,.\,(1-\xi^2)\,d\xi+\int_{-1}^{+1}(G^2(\xi)+H^2(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi}.$$

Wir setzen $\nu r = 2\pi\nu$ und ziehen die Quantenbedingung des Oszillators heran: $W = h\,.\,\nu$. Dann wird

$$\mathfrak{M}_T = 2\sin(\beta-\gamma)\,\frac{h}{2\pi}\cdot\frac{\int_{-1}^{+1} G(\xi)\,.\,H(\xi)(1+\xi^2)\,d\xi}{2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi+\int_{-1}^{+1}(G^2(\xi)+H^2(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi}. \qquad (38)$$

Nach dem Impulsmomentsatz setzen wir jetzt das Impulsmoment $\mathfrak{M}_T$ der ausgesandten Nadelstrahlung gleich der Änderung, die das Impulsmoment des Atoms bei seiner Konfigurationsänderung erfährt. Es soll also sein

$$\mathfrak{M}_T = \frac{h}{2\pi}\cdot\Delta k, \qquad (39)$$

wobei $\Delta k$ wie früher die Differenz zwischen den Werten der azimutalen Quantenzahl in der Anfangs- und Endbahn bezeichnet. Somit wird durch Verknüpfung von (39) und (38)

$$\Delta k = \sin(\beta-\gamma)\cdot\frac{2\int_{-1}^{+1} G(\xi)\,.\,H(\xi)(1+\xi^2)\,d\xi}{2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi+\int_{-1}^{+1}(G^2(\xi)+H^2(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi}. \qquad (40)$$

Zur Diskussion dieser Formel setzen wir zunächst einmal $F(\xi) = 0$. Das schwingende Gebilde im Nullpunkt bewegt sich dann ganz in der zum Strahl senkrechten Ebene. Dann findet man die Gleichung

$$\Delta k = \sin(\beta - \gamma) \frac{2\int_{-1}^{+1} G(\xi) \cdot H(\xi)(1+\xi^2)\, d\xi}{\int_{-1}^{+1} (G^2(\xi) + H^2(\xi))(1+\xi^2)\, d\xi}. \tag{41}$$

welche vollkommen der Rubinoviczschen Formel (5) entspricht. Denn es ist stets

$$2\, G(\xi) \cdot H(\xi) \leq G^2(\xi) + H^2(\xi),$$

also auch

$$2\int_{-1}^{+1} G(\xi)\, H(\xi)(1+\xi^2)\, d\xi \leq \int_{-1}^{+1} (G^2(\xi) + H^2(\xi))(1+\xi^2)\, d\xi,$$

und zwar gilt das Gleichheitszeichen nur für den Fall $G(\xi) = H(\xi)$, also einer zirkularen Schwingung. Wir schließen daraus

$$\Delta k = +1, \quad \Delta k = 0, \quad \Delta k = -1.$$

In diesem Falle findet sich also unabhängig vom Öffnungswinkel des ausgesandten Strahles die Rubinoviczsche Auswahlregel wieder.

Anders jedoch, wenn $F(\xi)$ nicht gleich Null ist, die Schwingung also durch eine beliebig zur Strahlrichtung gelegene Bewegung erzeugt wird, dann ist im allgemeinen nur

$$\Delta k = 0$$

möglich, da im Nenner von (40) das notwendig positive Integral

$$2\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)\, d\xi$$

hinzugetreten ist, welches die rechte Seite dieser Gleichung (absolut genommen) notwendig kleiner als 1 macht. Dies könnte also als eine Abweichung von der genannten Auswahlregel erscheinen. Doch ist noch nicht berücksichtigt, daß ja nach Einstein der Ausstrahlungskegel unendlich schmal sein soll; nur dann stellt der Oseensche Ansatz eine Nadelstrahlung dar. Wir müssen also annehmen, daß die Funktionen $F(\xi)$, $G(\xi)$, $H(\xi)$ nur in nächster Nähe des Wertes $\xi = 1$ von Null verschieden sind. Dann aber wird

$$\int F^2(\xi)(1-\xi^2)\, d\xi \ll \int F^2(\xi)\, d\xi,$$

und falls wir noch voraussetzen, daß die Integrale

$$\int F^2(\xi)\, d\xi, \quad \int G^2(\xi)\, d\xi, \quad \int H^2(\xi)\, d\xi$$

von gleicher Größenordnung sind, verschwindet im Nenner von (40): $\int F^2(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi$, und die für $F(\xi)=0$ durchgeführte Überlegung tritt wieder in Kraft. Die Rubinowiczsche Auswahlregel bleibt also für die Einsteinsche Nadelstrahlung richtig. Die azimutale Quantenzahl $k$ kann sich nur um $+1, 0, -1$ ändern, und zwar bedeuten die Werte $\pm 1$ zirkulare, der Wert 0 lineare Schwingung in der Ebene senkrecht zur Strahlrichtung. Auf die Schwingung in der Strahlrichtung kommt es dabei nicht an. Letzteres hat seinen Grund darin, daß eine solche longitudinale Schwingung nicht ausstrahlt. Das Integral

$$\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi$$

ist ja der Energie proportional, welche eine solche Schwingung pro Zeiteinheit entsendet. Dabei ist keineswegs das Feld dieser Schwingung überhaupt Null. Denn so schmal auch der Bereich sein mag, in welchem $F(\xi)$ von Null verschieden ist, immer können wir die Funktion $F(\xi)$ nach einem Weierstraßschen Satz, wie schon Oseen betont, durch eine endliche Reihe $\sum_0^m a_n \xi^n$ beliebiger Genauigkeit darstellen. Ist das $m$te Glied dasjenige mit der höchsten Ordnungszahl, so liefert aber der Summand mit $a_m$ in der Darstellung für $\mathfrak{P}_z$ als einziger Glieder von der Ordnung $(m+1)$ in $1/r$. Bei hinreichender Annäherung an den Nullpunkt müssen diese alle anderen, wie sie auch lauten mögen, überwiegen. Es kann somit der Hertzsche Vektor $\mathfrak{P}_n$ nicht überall verschwinden und ebensowenig die aus ihm abgeleiteten Werte der Feldstärken. Wir finden hier also ein den Maxwellschen Gleichungen gehorchendes Schwingungsfeld ohne Ausstrahlung.

Die Quantentheorie fordert bekanntlich die Möglichkeit solcher Felder. Nach den Maxwellschen Gleichungen schienen sie aber unmöglich. Wir kommen hier auf eine Möglichkeit, und zwar im Zusammenhang mit der aus anderen quantentheoretischen Überlegungen stammenden Idee der Nadelstrahlung. So skeptisch man auch der Feldtheorie und der Oseenschen Darstellung der Nadelstrahlung gegenüberstehen mag, kann man doch hier vielleicht einen physikalischen Zusammenhang vermuten.

Ganz anders gestalten sich die Dinge, wenn das strahlende Atom im elektrischen Felde liegt. Dann läßt sich nämlich, wie schon Sommerfeld[1]) betont, der Satz von der Erhaltung des Drehimpulses nicht für

[1]) Sommerfeld, Atombau S. 353, 4. Aufl.

dessen drei Komponenten aussprechen, sondern nur für die Komponente in der Kraftrichtung. Nennen wir den Winkel zwischen ihr und der Richtung der Nadelstrahlung $\varphi$, so kann $\varphi$ jedenfalls alle Werte zwischen 0 und $\pi$ annehmen, denn tatsächlich findet sich bei einem Atomhaufen im Kraftfelde Ausstrahlung nach allen Seiten. Der Drehimpuls, den die Nadelstrahlung mit sich führt, hat stets die Richtung der Strahlung. Die Komponente in der Richtung der Kraft ist also, wenn wir

$$\int_{-1}^{+1} F^2(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi$$

gleich fortlassen:

$$\frac{h}{2\pi}\sin(\beta-\gamma)\cos\varphi\;\frac{2\int_{-1}^{+1} G(\xi)\cdot H(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi}{\int_{-1}^{+1}(G^2(\xi)+H^2(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi}$$

Soll sich der Drehimpuls des Atoms $k_1\cdot\frac{h}{2\pi}$ um die Kraftrichtung um diesen Betrag ändern, so muß

$$\Delta k_1 = \sin(\beta-\gamma)\cos\varphi\;\frac{2\int_{-1}^{+1} G(\xi)\cdot H(\xi)(1-\xi^2)\,d\xi}{\int_{-1}^{+1}(G^2(\xi)+H^2(\xi))(1+\xi^2)\,d\xi}$$

sein. $k_1$ bezeichnet die äquatoriale Quantenzahl.

Demnach sind die früher zulässigen Werte + 1 und − 1 jetzt nur noch im Falle $\varphi = 0$ oder $\varphi = \pi$ möglich, d. h. wenn die Strahlrichtung mit der Richtung der Kraft zusammenfällt oder ihr entgegengesetzt gerichtet ist. In allen anderen Richtungen könnte von den diesen Werten entsprechenden zirkularen Schwingungen nichts zu merken sein. Vielmehr müßten diese gerade unstetig auftauchen, wenn man bei Änderung der Blickrichtung in eine der genannten Richtungen kommt. Es bedarf kaum der Erwähnung, daß diese Folgerung mit aller Erfahrung im Widerspruch steht.

# Über die Massenänderung von Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung.

Von **Peter Paul Koch** und **Bruno Kreiss** in Hamburg.

Mit fünf Abbildungen. (Eingegangen am 11. März 1925.)

Unter Benutzung des Schwebekondensators als Mikrowage wird festgestellt, daß bei Beleuchtungen bis $67 \cdot 10^6$ MK Bromsilber- und Chlorsilberkörner von etwa $10^{-11}$ g Masse in kurzer Zeit Massenverluste erleiden, die bis zu 25 Proz. der Anfangsmasse gehen. Die Massenverluste werden als Halogenabgabe gedeutet. Jodsilber zeigt unter den gleichen Verhältnissen nur geringe Massenänderungen.

Vorbemerkungen. In einer vorhergehenden Veröffentlichung[1]) ist gezeigt worden, daß Bromsilber bei Belichtungen bis zu $12 \cdot 10^6$ MKsec keine Massenabnahme erleidet, die über die Meßfehlergrenzen von etwa 1 bis 2 Proz. hinausgeht. Anscheinend positive Ergebnisse, die in einer früheren Veröffentlichung[2]) beschrieben sind, mußten demnach auf Störungen geschoben werden. Es war zu vermuten, daß bei genügender Steigerung der Beleuchtung Massenverluste des Bromsilbers beobachtbar werden müßten. Denn schon H. Vogel[3]) hat durch einen einfachen Reagenzglasversuch gezeigt, daß beim Belichten von Bromsilber Brom abgespalten wird, und dies ist von den verschiedensten Autoren[4]) unter Verwendung voneinander abweichender Methoden immer wieder bestätigt worden. Eine Ausnahme macht eine neuerliche Veröffentlichung von Strömberg[5]), der unter Benutzung einer empfindlichen Mikrowage beim Belichten vom Bromsilber keine Wirkung erzielen konnte.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit war es, die früheren, an einzelnen Bromsilberkörnern von etwa der Größe der in photographischen Schichten benutzten vorgenommenen Versuche auf stärkere Belichtungen auszudehnen, um festzustellen, bei welchen Belichtungen eine meßbare Massenabnahme des Bromsilbers eintritt. Dazu wurde ein als Mikrowage benutzter Schwebekondensator üblicher Konstruktion in der Weise ergänzt, daß in die untere der beiden Platten ein Mikroskopkondensor eingebaut wurde, durch den hindurch eine intensive Bestrahlung des schwebenden Teilchens erfolgen konnte. Durch Überziehen der obersten planen Glasfläche des

[1]) Koch und Schrader, ZS. f. Phys. **6**, 127, 1921.

[2]) Ehlers und Koch, ebenda **3**, 169, 1920.

[3]) H. Vogel, Pogg. Ann. **119**, 505, 1863.

[4]) Volmer, Dissert. Leipzig, 1910. Schwarz und Stock, Ber. d. Dtsch. Chem. Ges. **54**, 2111, 1921. Dortselbst auch weitere Literatur. ZS. f. anorg. Chem. **129**, 41, 1923. Hartung, Journ. Chem. Soc. **121**, 682, 1921.

[5]) Strömberg, ZS. f. wiss. Phot. **22**, 165, 1924.

Kondensors mit einem dünnen Hauch leitender lichtdurchlässiger Substanz wurde erreicht, daß die Homogenität des elektrischen Feldes im Schwebekondensator keinen Schaden litt.

Die Massenbestimmung des im elektrischen Felde $E$ schwebenden Kornes mit der Masse $m$ und der Ladung $n \cdot e$ erfolgte mit Hilfe der Beziehung $m \cdot g = n \cdot e \cdot E$, wobei $g$ die Schwerebeschleunigung bedeutet. Bei der intensiven benutzten Beleuchtung von rund $67 \cdot 10^6$ MK war es nicht möglich, diese Massenbestimmung auszuführen, während das Korn von dieser Beleuchtung getroffen wurde, einmal, weil dadurch Störungen der S. 388 u. 389 beschriebenen Art auftraten, und dann, weil das Korn

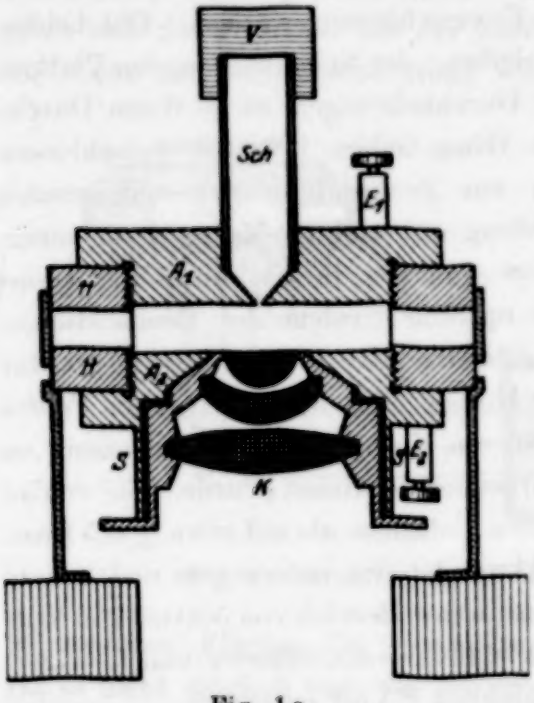



Fig. 1a.

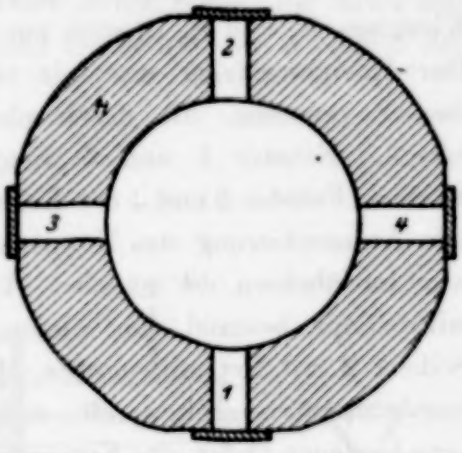



Fig. 1b.

Fig. 1a Aufriß und 1b Grundriß des Schwebekondensators. Maßstab 1:1,5.

während der intensiven Belichtung in verhältnismäßig kurzer Zeit merkliche Massenverluste erlitt. Es wurde deshalb die Massenbestimmung jeweils vor und nach der intensiven Belichtung vorgenommen, und zwar bei einer schwachen Seitenbeleuchtung von etwa 7000 MK, bei der die geschilderten Übelstände nicht auftraten.

Einzelheiten der Versuchsanordnung. Schwebekondensator und Zubehör. Die Konstruktion des Kondensators veranschaulichen Fig. 1a und 1b.

Zwei runde Messingplatten $A_1$ und $A_2$ von 12 mm Dicke und 58 mm Durchmesser wurden in einen Hartgummiring $H$ hineingeschraubt, so

daß der Plattenabstand 7,9 mm betrug. In der unteren Platte befand sich in der Schiebhülse $S$ der Mikroskopkondensor $K$. Als solcher wurde ein Zeiss-Kondensor der numerischen Apertur 1,4 und der Äquivalentbrennweite etwa 8 mm benutzt. Die dem schwebenden Korn zugewandte Fläche fiel mit der Oberfläche der unteren Kondensatorplatte zusammen. Durch einen vor jeder Messung erneuerten hauchartigen Überzug von grüner Seife wurde diese Fläche elektrisch leitend gemacht. In der Mitte der oberen Platte befand sich eine Durchbohrung von $^1/_2$ mm Durchmesser, auf der der Schornstein *Sch* aufgesetzt war, und durch die die zu untersuchenden Substanzen in den Kondensator gestäubt wurden. Der Schornstein konnte nach Einwurf der zu untersuchenden Substanzen durch die lose aufgesetzte Kappe $V$ verschlossen werden. Die beiden Klemmen $E_1$ und $E_2$ dienten zur Zuleitung der Spannung zu den Platten. Der Hartgummiring war mit vier Durchbohrungen zu je 6 mm Durchmesser versehen, die durch plane Glasscheiben luftdicht verschlossen waren. Fenster 1 und 2 dienten zur Beobachtung des schwebenden Kornes, Fenster 3 und 4 der Beleuchtung während der Massenbestimmung. Die Aufmontierung des Kondensators und des Beobachtungsmikroskops war im übrigen die übliche. Das optische System des Beobachtungsmikroskops bestand aus einem Leitz-Objektiv 1* und einem Okular Seibert 2 mit Netzmikrometer. Die Homogenität des elektrischen Feldes wurde dadurch nachgeprüft, daß für ein Korn die Schwebespannung an verschiedenen Orten des Kondensatorraumes bestimmt wurde. Sie erwies sich innerhalb des in Frage kommenden Volumens als auf etwa $\pm$ 0,5 Proz. konstant. Die Spannung wurde Akkumulatoren entnommen und konnte mit Hilfe einer Potentiometerschaltung in dem Bereich von 500 bis 750 Volt verändert werden. Sie wurde an einem Präzisionsvoltmeter von Reiniger-München abgelesen, bei dem ein Skalenteil 2 Volt entsprach.

Um die Ladung der schwebenden Körner bestimmen zu können (S. 388), war es erforderlich, eine Umladung[1]) der Körner vorzunehmen. Hierzu diente eine von einem Induktor betriebene kleine Röntgenröhre, die sich in etwa 20 cm Abstand von dem Kondensator befand.

Die Beleuchtung zur Erzielung der Massenabnahme.

Als Lichtquelle diente eine selbstregulierende Bogenlampe $K$ (Fig. 2) der Firma W. Weule-Goslar. Sie brannte mit 5,1 bis 5,3 Amp. bei Benutzung von Homogenkohlen von 5 und 4 mm Durchmesser. Durch eine Linse $L$ mit der Brennweite 8 cm und einem Durchmesser von 4 cm

[1]) Millikan, Phys. ZS. **14**, 803, 1913.

wurde ein annähernd paralleles Strahlenbündel erzeugt. Die Strahlen durchsetzten dann die 4 cm weite runde Blende *B* und eine 4 cm dicke, mit 5 proz. Kupfersulfatlösung gefüllte Küvette *A* zwecks Absorption der Wärmestrahlung. Schließlich fiel das Lichtbündel auf den Spiegel *S* und wurde von ihm durch den Kondensor *n*. *A*. 1,4 konvergent gemacht und auf das schwebende Korn im Kondensator konzentriert. Der Spiegel *S* ist nach allen Seiten auf einfache Weise drehbar, um bei kleinen Verschiebungen des belichteten Kornes diesem mit der Beleuchtung sofort folgen zu können.

Die mit dem vorstehend beschriebenen Strahlengang erzielte Beleuchtung wurde photometrisch bestimmt. Einige Schwierigkeiten ergaben sich dabei einmal aus der Stärke der Beleuchtung, die etwa das 1500fache der Sonnenbeleuchtung war, und ferner aus der Kleinheit der

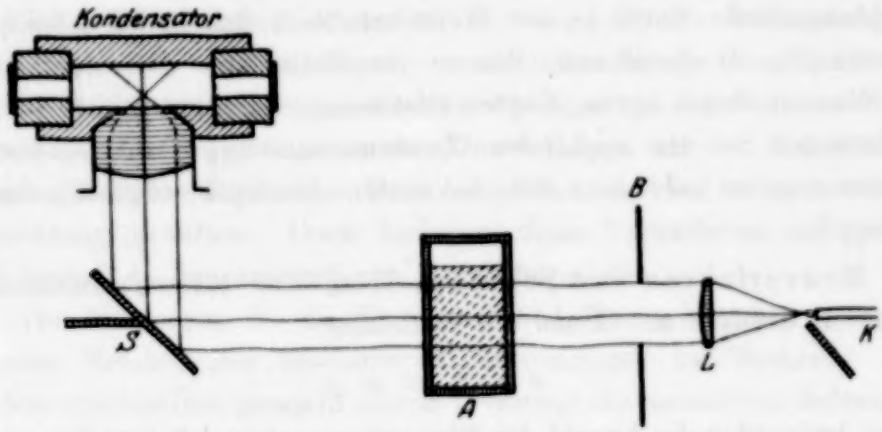



Fig. 2. Strahlengang in einer schematischen Skizze.

beleuchteten Fläche, die einen Durchmesser von etwa 0,2 mm hatte. Da es nicht möglich war, das schwebende Korn dauernd gleichmäßig mit dieser Intensität zu beleuchten — es wurde durch die auf es konzentrierte Strahlung aus dem Felde stärkster Beleuchtung herausgetrieben und mußte deshalb mit dem Spiegel *S* (Figur 2) ständig verfolgt werden — und dadurch den im folgenden angegebenen Belichtungsdauern eine Unsicherheit von vielleicht 25 Proz. anhaftete, genügte auch für die Feststellung der Beleuchtung eine ähnliche Genauigkeit.

Zur Verwendung kam ein Universalphotometer von Schmidt & Haensch[1]), das mittels einer Hefnerlampe und daran angeschlossener Nitralampe geeicht wurde. Die Messung der Beleuchtungsstärke an der

[1]) Bechstein, ZS. f. Instrk. **27**, 178, 1907.

Stelle stärkster Lichtkonzentration des Kondensors erfolgte schließlich so, daß an diese Stelle eine Blende bekannter Fläche $F_1$[1]) eingesetzt wurde, von der aus das Licht divergierend auf die Mattscheibe des Photometers so auffiel, daß es dort eine Fläche bekannter Größe $F_2$ ausfüllte. Aus der unter diesen Umständen auf der Mattscheibe des Photometers gemessenen Beleuchtung und dem Verhältnis der Flächen $F_2$ zu $F_1$ berechnet sich dann die Beleuchtung an der Stelle stärkster Lichtkonzentration. Als Blenden $F_1$ dienten solche von 0,001 51 bis 0,001 47 mm² Fläche. Die Blendenfläche $F_2$ betrug 136,2 mm². Die mit den verschiedenen Blendenkombinationen errechneten Beleuchtungsstärken schwankten zwischen $70 \cdot 10^6$ und $80 \cdot 10^6$ MK. Als Mittelwert kann die benutzte Beleuchtungsstärke auf etwa $73 \cdot 10^6$ MK angegeben werden. Der Überzug der Kondensorfrontlinse mit grüner Seife (S. 386) verminderte diese Beleuchtung um etwa 10 Proz. Der angegebene Wert für die Beleuchtungsstärke wurde in der Weise ermittelt, daß in die Absorptionsküvette (Fig. 2) destilliertes Wasser eingefüllt war. Die durch Ersatz des Wassers durch 5proz. Kupfersulfatlösung von 4 cm Dicke bedingten Änderungen in der spektralen Zusammensetzung des durchtretenden Lichtes ergeben sich aus den bekannten Absorptionseigenschaften der Lösung[2]).

Meßverfahren und Fehlerquellen. Die Massenbestimmung der Körnchen erfolgte auf Grund der Beziehung

$$n \cdot e \cdot E = m \cdot g.$$

Dabei bedeutet $n$ die Anzahl der Elementarquanten auf dem Korne, $e$ die Ladung des Elementarquantums, $E$ die Feldstärke, bei der das Korn schwebt; $m$ die Masse des Kornes und $g$ die Schwerebeschleunigung.

Die Bestimmung der Feldstärke, bei der das Korn gerade schwebt, d. h. weder steigt noch fällt, erfolgte in der üblichen Weise durch Messen der Steig- bzw. Fallgeschwindigkeit bei etwas zu großer bzw. zu kleiner Feldstärke und graphische oder rechnerische Interpolation. Die Schwebefeldstärke ließ sich so bis auf einige Promille ermitteln. Etwas umständlicher war die Bestimmung der Ladung. Sie erfolgte in der üblichen Weise durch Umladen des Kornes[3]) mittels schwacher Röntgenstrahlung

[1]) Wegen der starken Konvergenz des Lichtes am Ort der Blende $F_1$ war diese in Stanniol von 0,01 mm Dicke durch einen elektrischen Funken hineingeschlagen.

[2]) F. Grünbaum, Ann. d. Phys. **12**, 1004, 1903.

[3]) Millikan, Das Elektron, S. 121. Braunschweig 1922.

(vgl. S. 386). Ist die Schwebefeldstärke vor dem Umladen $E_1$ und nachher $E_2$, so ergibt sich $n$ für $E_1$ als

$$n = \frac{E_2}{E_1 - E_2}.$$

Voraussetzung dabei ist, daß die Ladung sich nur um ein Elementarquantum geändert hat. Das wurde durch öfteres Umladen — 5- bis 20mal — sichergestellt. Es wurden nur Ladungen bis zu maximal 15 Elementarquanten benutzt. So erhielt man bei der angegebenen Meßfehlergrenze $n$ stets eindeutig als ganze Zahl. Ferner war ohne weiteres festzustellen, ob während der intensiven Belichtung des Kornes zwecks Massenänderung ein lichtelektrischer Effekt eingetreten war. Außerdem wurde die intensive Belichtung stets so gewählt, daß der Einfluß der Massenänderung des Kornes auf die Schwebefeldstärke klein war gegenüber dem Einfluß eines einzelnen lichtelektrischen Effektes.

Einige Schwierigkeiten machte, wie bemerkt, die Bestimmung der Belichtungsdauer, weil das Korn — vermutlich infolge von Radiometereffekten — entweder nach oben oder nach unten aus den Stellen stärkster Beleuchtung hinausgedrängt wurde. Durch Folgen mit dem Beleuchtungsspiegel (S. 387) wurde das Korn möglichst dauernd unter maximaler Beleuchtung gehalten. Doch bedingen diese Verhältnisse eine gewisse Unsicherheit in den angegebenen Belichtungszeiten.

Von Störungen, die die Ergebnisse beeinflussen konnten, waren nach früheren Erfahrungen besonders Luftströmungen zu fürchten. Diese wurden unschädlich gemacht durch Trennung der intensiven Beleuchtung zwecks Massenänderung von der schwachen Beleuchtung zwecks Massenbestimmung (S. 385). Ferner war der Schwebekondensator dauernd durch eine kleine Öffnung mit der Atmosphäre verbunden, so daß Störungen durch Druckunterschiede nicht auftreten konnten. Eine Sicherung gegen Strömungseffekte lieferten die während der Messungen häufig eingelegten, bis zu $1^1/_2$ Stunden dauernden Dunkelpausen, bei denen das Korn nur zwecks Erhalten des Schwebezustandes von Zeit zu Zeit ganz kurz und mit schwachem Licht anvisiert wurde. Die Schwebefeldstärke blieb bei derartigen Kontrollen stets innerhalb der Meßmöglichkeit von einigen Promille konstant.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, daß die im nächsten Abschnitt angegebenen Massenänderungen reell und nicht durch Fehlerquellen vorgetäuscht worden sind. Dagegen kann die Möglichkeit vorliegen, daß die beobachteten Massenänderungen nicht eine Wirkung des Lichtes sind, sondern daß durch die ungeheure Beleuchtung eine starke Temperatur-

erhöhung eintritt, die zu einer chemischen Zersetzung oder einer direkten Verdampfung führt. Ein Überschlag zeigt aber, daß die Temperaturerhöhung nur gering sein kann. Denn legt man die für die Beleuchtung angegebenen Daten zugrunde, und macht man die Annahme, daß das Bromsilber die gesamte auf es auffallende Energie absorbiert, und ferner, daß abkühlend auf das Korn nur die Wärmeleitung der umgebenden Luft und nicht Konvektionsströme wirken, so ergibt sich für den stationären Zustand die sicherlich zu große Temperaturerhöhung von nicht ganz 10° C. Der Grund für dieses etwas unerwartete Resultat liegt in der Kleinheit des Kornes und seiner dadurch im Verhältnis zur Masse großen Oberfläche. Ein weiterer Beweis, daß für den Massenverlust der Körner nicht diese Temperatur maßgebend sein kann, wurde in der Weise erbracht, daß Bromsilber vor der Untersuchung im Schwebekondensator zunächst drei Stunden in einem Raume auf 100° C erhitzt wurde. Dieses verhielt sich der Belichtung gegenüber wie vorher nicht erhitztes Bromsilber.

Die als Folge der intensiven Beleuchtung an Bromsilber und Chlorsilber beobachteten und als Lichtwirkung sichergestellten Massenabnahmen können wohl kaum anders wie als Brom- bzw. Chlorabgabe gedeutet werden. Dafür sprechen einmal die S. 384 zitierten Versuche von Vogel u. a. und ferner die bekannte Tatsache, daß bei intensivem Belichten von Brom- und Chlorsilber metallisches Silber zurückbleibt[1]).

Benutztes Material. Bromsilber: Das zu untersuchende Material wurde entweder durch Zusammengießen von $AgNO_3$ und KBr hergestellt oder aus technischen Trockenplatten durch Entfernen der Gelatine gewonnen.

Bei der Herstellung des Bromsilbers durch Zusammengießen wurden stets n/10 Lösungen von $AgNO_3$ und KBr benutzt, die Art des Zusammengießens aber variiert. So wurden vier Proben von Bromsilber hergestellt.

1. Gleiche Mengen von $AgNO_3$ und KBr. $AgNO_3$ rasch in KBr gegossen. Bromsilber 1.

2. Wie 1., jedoch KBr in $AgNO_3$ gegossen. Bromsilber 2.

3. $AgNO_3$ tropfenweise zu überschüssigem KBr zugefügt. Bromsilber 3.

4. KBr tropfenweise zu überschüssigem $AgNO_3$ zugefügt. Bromsilber 4.

[1]) Eggert und Noddack, Berl. Ber. 1923, S. 116. Koch und Vogler in einer im Druck befindlichen Veröffentlichung. A. a. O.

Nach Fällung wurde das Material auf einem de Haënschen Ultrafilter dreimal mit destilliertem Wasser ausgewaschen, welch letzteres selber zur Entfernung des Staubes durch ein Ultrafilter gesaugt worden war. Das Bromsilber wurde dann vom Filter ab- und in Wasser aufgeschwemmt und schließlich auf Platinblechen absetzen lassen. Von diesen konnte es dann nach Trocknen in einem Exsikkator mittels einer staubfreien Federfahne in den Schwebekondensator gestäubt werden.

Das Bromsilber technischer Trockenplatten wurde von der als Bindemittel dienenden Gelatine durch konzentrierte Salpetersäure, die mit der gleichen Menge destillierten Wassers verdünnt war, oder durch Degomma[1]) befreit. Folgendes Material wurde verwandt:

1. Hauff Extra-Rapidplatten mit Degomma behandelt. Bromsilber techn. 1.

2. Hauff Ultra-Rapidplatten mit Degomma behandelt. Bromsilber techn. 2.

3. Dieselben mit Salpetersäure behandelt. Bromsilber techn. 3.

4. Hauff Diapositivplatten mit Degomma behandelt. Bromsilber techn. 4.

5. Dieselben mit Salpetersäure behandelt. Bromsilber techn. 5.

Es sei daran erinnert, daß das Bromsilber technischer Trockenplatten meist auch etwas Jod- bzw. Chlorsilber enthält.

Das von der Gelatine befreite Bromsilber wurde durch 8- bis 12 maliges Dekantieren gereinigt und dann, wie beschrieben, zum Einwurf in den Schwebekondensator präpariert.

Um festzustellen, ob nicht doch etwa bei den vorstehend beschriebenen technischen Präparaten Gelatinereste am Bromsilber hängen blieben und dadurch die Bromabgabe beeinflußten, wurden Kontrollversuche mit selbstgefälltem Bromsilber angestellt.

1. Selbstgefälltes Bromsilber nach Fällung in Gelatine eingebettet und dann mit Degomma behandelt. Bromsilber 5.

2. Bromsilber in Gelatine gefällt und dann mit Degomma behandelt. Bromsilber 6.

Chlorsilber: Es wurde durch tropfenweises Hineingießen von n/10 $AgNO_3$-Lösung in überschüssige n/10 KCl-Lösung gewonnen.

Jodsilber: Es wurde durch Zusammengießen von n/10 KJ- und $AgNO_3$-Lösungen gewonnen, und zwar so, daß

[1]) Limmer, Photogr. Rundsch. **60**, 61, 1923. Bezugsquelle: Röhm & Haas, Darmstadt.

1. $AgNO_3$ tropfenweise in überschüssiges KJ gegossen wurde. Jodsilber 1.

2. KJ tropfenweise in überschüssiges $AgNO_3$ gegossen wurde. Jodsilber 2.

3. Gleiche Mengen von KJ und $AgNO_3$ zusammengetropft wurden. Jodsilber 3.

Der mikroskopische Befund an den selbstgefällten Silberhalogeniden zeigte, daß die in den Schwebekondensator gestäubten Partikel aus traubigen Anhäufungen von Einzelkörnern bestanden, welch letztere einen Durchmesser von etwa 0,4 μ hatten. Die Partikel aus technischen Trocken-

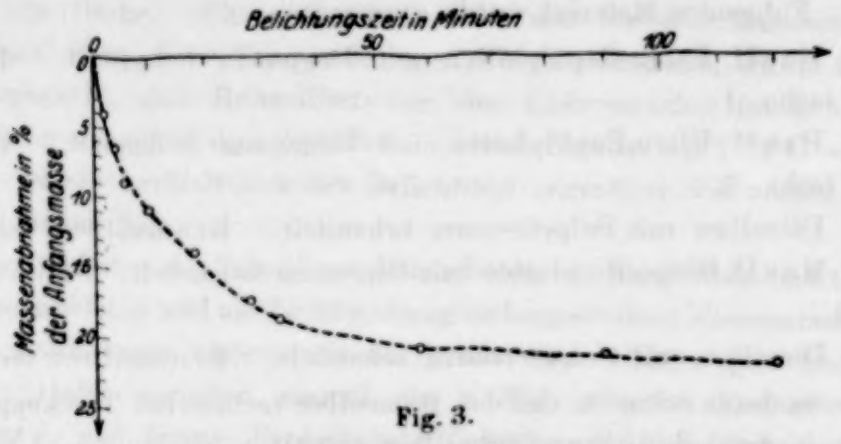



Fig. 3.

Zeitlicher Verlauf der Massenabnahme bei einem typischen Versuch. Lfde. Nr. des Versuchs: 9. Beleuchtungsstärke $67 \cdot 10^6$ MK.

platten erwiesen sich als Einzelkörner von 0,5 bis 2,5 μ Durchmesser bzw. als Konglomerate aus solchen.

Schließlich wurde zur Prüfung der Gesamtapparatur auch eine Reihe weiterer Substanzen untersucht: Kupfer, Bariumsulfat, kohlensaures Magnesium, Kohlepulver und Staub. Sämtliche Versuche wurden bei Zimmertemperatur und unter Verwendung von Zimmerluft im Schwebekondensator durchgeführt.

Ergebnisse. Insgesamt wurden 134 Versuche ausgeführt. Eine Auswahl davon ist in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Fig. 3 zeigt das typische Verhalten eines Einzelkorns.

Die Auswahl der Versuche in der Tabelle ist so getroffen, daß aus jeder Serie von meist 8 bis 15 Versuchen einige besonders typische herausgegriffen sind, und zwar ein solcher mit besonders großer, besonders kleiner und einer mittleren Massenabgabe.

Die Hauptergebnisse, die in der Tabelle niedergelegt sind, lassen sich folgendermaßen zusammenfassen. Bromsilber: Die stärkste beob-

Beleuchtungsstärke $67 \cdot 10^6$ MK.

| 1. Lfde. Nr. des Versuchs | 2. Material | 3. Masse des Korns $\cdot 10^{11}$ g | 4. Massenabnahmen in Prozent der Anfangsmasse nach Belichtung von 1 Min. | 4 Min. | 10 Min. | 20 Min. | 40 Min. | 5. Versuch abgebrochen nach Min. | 6. Massenabnahme bei Abbruch des Versuchs | 7. Verhältnis der Fallzeiten nach und vor der Belichtung[1] |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 3 | Bromsilber 1 | 1,63 | 3,7 | 8,0 | 12,8 | 17,6 | 25,4 | 58 | 27,6 | 2,12 |
| 9 | " 1 | 2,13 | 2,8 | 6,4 | 10,8 | 15,2 | 19,6 | 120 | 22,1 | 1,44 |
| 24 | " 1 | 1,05 | 4,8 | 12,4 | 17,0 | 20,0 | 22,8 | 63 | 24,4 | 1,98 |
| 26 | " 2 | 1,38 | 4,0 | 9,2 | 12,4 | 15,2 | 18,2 | 74 | 22,5 | 1,61 |
| 91 | Bromsilber 6 | 0,65 | 3,7 | — | — | — | — | 2,2 | 5,4 | 1,09 |
| 93 | " 6 | 0,76 | 3,5 | — | — | — | — | 2,5 | 4,9 | 1,17 |
| 92 | " 6 | 1,02 | 1,7 | — | — | — | — | 3 | 4,4 | 1,07 |
| 96 | " 6 | 1,15 | 0,7 | 2,9 | — | — | — | 9 | 4,0 | 1,08 |
| 16 | Bromsilber 1 | 2,04 | 0,7 | 2,2 | 6,4 | 11,0 | — | 36 | 14,6 | 1,54 |
| 17 | techn. 1 | 1,46 | 0,2 | 0,8 | 2,1 | 4,1 | 8,4 | 126 | 18,9 | 1,87 |
| 53 | " 1 | 1,16 | 0,2 | 0,7 | 1,8 | 3,5 | — | 31 | 5,3 | 1,26 |
| 55 | " 1 | 2,24 | — | 0,2 | 0,4 | 0,9 | — | 20 | 0,9 | 1,00 |
| 75 | Bromsilber 2 | 0,79 | — | 0,2 | 0,4 | 0,7 | 1,8 | 59 | 2,3 | 1,18 |
| 73 | techn. 2 | 0,99 | — | 0,3 | 0,6 | — | — | 10 | 0,6 | 1,00 |
| 122 | " 3 | 0,82 | 0,2 | 0,7 | 1,7 | 3,5 | — | 30 | 5,1 | 1,07 |
| 121 | " 3 | 1,35 | 0,1 | 0,2 | 0,3 | — | — | 15 | 0,4 | 0,97 |
| 70 | Bromsilber 4 | 1,18 | 0,8 | 3,2 | 7,9 | 12,0 | — | 21 | 12,4 | 1,45 |
| 72 | techn. 4 | 1,16 | 0,4 | 1,8 | — | — | — | 9 | 3,7 | 1,14 |
| 125 | " 5 | 1,19 | 4,2 | 7,0 | 8,1 | — | — | 10 | 8,1 | 1,12 |
| 126 | " 5 | 1,20 | 2,6 | 5,3 | — | — | — | 8 | 9,0 | 1,30 |
| 115 | Chlorsilber | 0,76 | 5,3 | 9,1 | 11,5 | 13,0 | 14,3 | 49 | 14,3 | 1,25 |
| 116 | " | 1,21 | 2,5 | 5,5 | 8,5 | 11,0 | — | 29 | 11,7 | 1,18 |
| 118 | " | 1,46 | 3,2 | 7,2 | — | — | — | 9 | 11,4 | 1,13 |
| 119 | " | 1,25 | 5,0 | 8,6 | 11,6 | — | — | 14 | 12,7 | 1,06 |
| 112 | Jodsilber 1 | 1,42 | — | − 1,1 | − 1,2 | − 1,3 | — | 20 | − 1,3[2] | 0,99 |
| 129 | " 2 | 1,03 | 0,4 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | — | 35 | 2,4 | 1,00 |
| 133 | " 3 | 1,20 | — | − 1,1 | − 1,1 | − 1,1 | − 1,1 | 60 | − 1,1 | 1,02 |
| 134 | " 1 | 0,94 | 0,3 | − 0,8 | − 1,6 | — | | 20 | − 2,0 | — |
| 8 | $BaSO_4$ | 2,20 | — | — | — | — | — | 52 | 0,2 | 1,02 |
| 97 | Cu | 2,89 | — | — | — | — | — | 20 | − 0,1 | 1,01 |
| 99 | Staub | 1,94 | — | — | — | — | — | 20 | − 0,2 | 1,01 |
| 102 | " | 2,12 | — | — | — | — | — | 20 | 0,1 | 1,00 |

[1]) Für jedes Korn wurde vor und nach der Belichtung die Fallzeit für gleiche Strecken im feldfreien Raume gemessen. Es ergab sich besonders nach starken Belichtungen eine beträchtliche Zunahme der Fallzeit. In der Kolonne ist das Verhältnis dieser Fallzeiten nach und vor der Belichtung angegeben.

[2]) Negative Massenabnahme bedeutet Massenzunahme.

achtete Massenabnahme wurde beim Versuch Nr. 3 festgestellt. Das Bromsilberkorn verlor 27,6 Proz. seiner Anfangsmasse, d. h. als Bromabgabe gedeutet 65 Proz. des im Korn enthaltenen Broms. Koch und Vogler[1]) fanden auf röntgenometrischem Wege bei starkem Belichten von Bromsilber Silberabscheidungen von gleicher Größenordnung (31 Proz. des Gesamtsilbers).

Eine Proportionalität zwischen der Empfindlichkeit des Bromsilbers im photographischen Prozeß und der Bromabgabe beim Belichten zeigt sich nicht. Im Gegenteil ergibt sich, daß gerade das photographisch empfindlichste Bromsilber technisch 2 und 3 beim Belichten sicher nicht mehr Brom abgibt als das photographisch etwa 10000mal unempfindlichere, selbst hergestellte Bromsilber 1 bis 6. Man könnte vermuten, daß die Entfernung der Gelatine vom technischen Bromsilber dessen Eigenschaften beeinflußt. Daß es nicht Gelatinereste sein können, die, am technischen Bromsilber haften bleibend, vielleicht ein Entweichen des Broms verhindern, zeigen die Versuche 91, 92, 93, 96, aus denen folgt, daß ein Einbetten selbstgefällten Bromsilbers in Gelatine und darauf folgende Entfernung derselben keine wesentliche Verminderung der Massenänderung beim Belichten hervorbringt.

Die Körner einer und derselben Herstellungsart von Bromsilber wie auch von Chlorsilber zeigen beträchtliche individuelle Verschiedenheiten, die weit über die Meßfehlergrenzen hinausgehen. Ob diese Schwankungen „chemisch" bedingt sind, bleibt offen. Verschieden starke Oberflächenentwicklung, vielleicht auch Mitwirkung von Staub könnten eine Rolle spielen.

Kolonne 7 zeigt, daß mit der Abgabe des Broms eine mechanische Veränderung des Kornes Hand in Hand geht, die sich in einer Zunahme der Fallzeit für gleiche Strecken äußert. Berechnet man nach dem Stokesschen Gesetz

$$v = \frac{m \cdot g}{6\pi \cdot \varrho} \cdot \frac{1}{r}$$

($v$ = Fallgeschwindigkeit, $m$ = Masse des Kornes, $g$ = Schwerebeschleunigung, $\varrho$ = Koeffizient der inneren Reibung der Luft, $r$ = Radius des Kornes) den „Radius"[2]) des Kornes vor und nach der Belichtung, so ergibt sich eine Vergrößerung des Radius, die bis zu 50 Proz. des Anfangsradius geht. Die beobachtete Vergrößerung des „äquivalenten Radius" kann

[1]) l. c., S. 390.

[2]) Das benutzte Korn ist, wie S. 391 bemerkt, nicht kugelförmig. Es ist also hier nur von einem „äquivalenten Radius" die Rede.

als Zunahme des Volumens oder der Rauhigkeit der Oberfläche gedeutet werden. Verfolgt man unter dem Mikroskop die Vorgänge bei der intensiven Belichtung eines Bromsilberkornes, so kann man in der Tat beides beobachten.

Bemerkenswert scheint noch zu sein, daß das Brom, das nach röntgenographischen Befunden als Ion im Raumgitter des Bromsilbers sitzt, dieses beim Belichten ungeladen verläßt. Die verhältnismäßig selten beobachteten Ladungsänderungen des Kornes[1]), die fast ausnahmslos im Sinne der Abgabe eines Elektrons lagen, sind wohl zwanglos als lichtelektrische Effekte zu deuten.

Eine Abhängigkeit der Bromabgabe davon, daß das schwebende Korn positiv oder negativ geladen war, konnte nicht festgestellt werden, ebensowenig ein Einfluß des Alters des Kornes von 2 bis zu 70 Tagen oder der Feuchtigkeit der Atmosphäre, in der das Korn schwebte (Variation von 27 bis 98 Proz. relativer Feuchtigkeit).

Chlorsilber: Am Chlorsilber wurde nur eine verhältnismäßig kleine Anzahl von Versuchen ausgeführt. Besondere Bemerkungen sind dazu nicht zu machen.

Jodsilber: Bei Jodsilber wurden Massenzunahmen und Massenabnahmen beobachtet, die aber in der Gegend der Meßfehlergrenzen lagen.

Außer mit der intensivsten Beleuchtung von $67 \cdot 10^6$ MK wurde noch eine Versuchsreihe mit $17 \cdot 10^6$ MK angestellt. Die Lichtschwächung erfolgte dabei durch in den parallelen Strahlengang gesetzte Siebblenden. Die S. 389 geschilderten Radiometereffekte wurden dadurch stark verringert. Es wurde selbstgefälltes Bromsilber der S. 391 und 392 beschriebenen Fällungsarten 1, 3, 4, 5 untersucht. Auch hier wurden individuelle Schwankungen innerhalb der einzelnen Fällungen festgestellt und keine auffälligen systematischen Verschiedenheiten für die verschiedenen Fällungsarten beobachtet.

Der verringerten Beleuchtungsstärke entsprechend, war eine verlängerte Belichtungsdauer erforderlich, um die gleiche Bromabgabe wie bei den in der Tabelle beschriebenen Fällen zu erzielen. Das Bunsensche Intensität . Zeit-Gesetz war dabei innerhalb der sehr groben Versuchsbedingungen erfüllt.

---

[1]) Auch hier verhielten sich die Körner individuell sehr verschieden. Es wurde bei maximaler Beleuchtung durchschnittlich alle 2 bis 10 Minuten ein Effekt festgestellt.

Doch zeigte sich bei noch weiterer Verringerung der Beleuchtungsstärke das in Fig. 4 dargestellte merkwürdige Verhalten des Bromsilberkornes gegenüber aufeinanderfolgenden Belichtungen verschiedener Stärke.

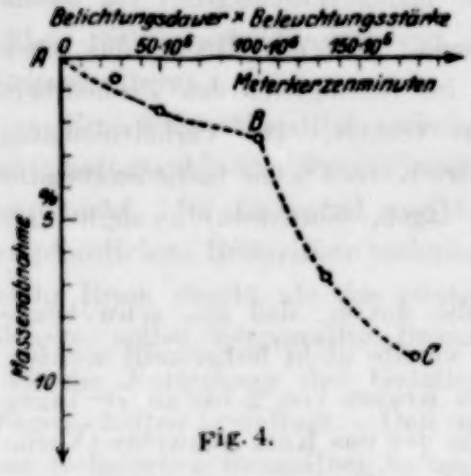



Fig. 4.

Massenabnahme eines Einzelkornes bei verschiedener Beleuchtungsstärke.

Das Kurvenstück $AB$ ist mit einer Beleuchtung von $1 \cdot 10^6$ MK gewonnen, das Stück $BC$ mit $67 \cdot 10^6$ MK. Als Abszisse ist für beide Kurvenstücke das Produkt aus Belichtungsdauer $t$ und Beleuchtungsstärke $i$ aufgetragen. Gleiche $i \cdot t$ bei starker Beleuchtung rufen also eine wesentlich stärkere Bromabgabe hervor als bei schwacher Beleuchtung. Der Effekt wurde an allen neun Körnern eines selbstgefällten Bromsilbers beobachtet.

Die Versuche wurden mit Hilfe der von Herrn Arndt-Hamburg-Wandsbek ins Leben gerufenen Photo-Industrie-Stiftung sowie mit Mitteln der Helmholtz-Gesellschaft ausgeführt. Wir sprechen für die freundlichst erwiesene Unterstützung unseren herzlichsten Dank aus.

Hamburg, Physikal. Institut der Universität, 9. März 1925.

# Über die Aberration.

Von **R. Tomaschek** in Heidelberg.

(Eingegangen am 18. März 1925.)

**Es wird, unter Zurückweisung eines erhobenen Einwurfes, auf die charakteristische Unabhängigkeit der Aberration von der Bewegung der Lichtquelle und die prinzipiellen Schwierigkeiten einer relativitätstheoretischen Erklärung dieses Verhaltens hingewiesen.**

Da ein vor kurzem erhobener Einwand[1]) gegen den von Herrn Lenard betonten[2]) absoluten Charakter der Aberration den Anschein erweckt, als ob von mir[3]) zu Unrecht auf die prinzipielle Unfähigkeit der Relativitätstheorie, die Aberrationserscheinungen zu erklären, hingewiesen worden sei, erscheint es bei der fundamentalen Bedeutung, welche die Aberration für die Erkenntnis der Lichtausbreitung hat, geboten, auf das Wesentliche derselben noch näher einzugehen.

1. Das Charakteristische der Aberration ist, daß sie nicht abhängt von der Relativbewegung von Lichtquelle und Beobachter.

Diese Tatsache steht unabhängig von irgendwelchen Interpretationen der Aberration fest, wie das Verhalten der Aberration bei Doppelsternen beweist.

2. Im Gegensatz zu dieser Erfahrungstatsache behauptet die Relativitätstheorie die Abhängigkeit der Aberration von der Relativbewegung von Lichtquelle und Beobachter[4]).

3. Nach Herrn Thirrings Ausführungen nun soll zwar der Ausspruch der Relativitätstheorie gelten, also die Relativbewegung maßgebend sein, eigentlich soll sie aber nicht maßgebend sein, da bei Berücksichtigung der Latenszeit der zu erwartende Effekt kompensiert wird.

4. Da eine Analyse des Einwandes H. Thirrings sehr gut die für die Relativitätstheorie bestehenden Schwierigkeiten erkennen läßt, wollen wir etwas näher auf seine Ausführungen eingehen.

---

[1]) H. Thirring, ZS. f. Phys. **30**, 63, 1924.
[2]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **78**, 89, 1924.
[3]) R. Tomaschek, ebenda **74**, 136, 1924.
[4]) Siehe die Zitate in meiner oben angeführten Abhandlung.

Zunächst sei festgestellt, daß dasjenige, was H. Thirring als die „Überlegungen Herrn Tomascheks“ angibt, nämlich die Abhängigkeit der Aberrationserscheinungen von der Relativgeschwindigkeit in der relativitätstheoretischen Erklärung, nicht meine Überlegungen sind, sondern die Herrn Einsteins, denn diese führen zu der klar ausgesprochenen Behauptung, daß die Aberration eine Relativerscheinung zwischen Beobachter und Lichtquelle sei[1]). Herr Thirring kommt mit seinen Ausführungen — die übrigens nichts anderes sind als eine unvollkommene Wiederholung längst bekannter Konstruktionen — zu demselben Schluß wie ich, daß nämlich die Relativbewegung keinen Einfluß auf die Aberration hat. Damit bin aber nicht ich widerlegt, sondern Einstein[2]).

5. Wenn nun die Betrachtungsweise Hrn. Einsteins zu verlassen ist, stellt etwa Hrn. Thirrings Versuch eine befriedigende Lösung auf Grund der Relativitätstheorie dar? Diese Frage muß entschieden verneint werden.

Nach Thirring kompensiert sich infolge des Einflusses der Latenszeit der Aberrationseffekt. Da nun aber dem wesentlichen Gedanken der Relativitätstheorie gemäß nur Relativgeschwindigkeiten einen Sinn haben, so bedeutet in den Überlegungen Thirrings, wenn sie als auf dem Boden der Relativitätstheorie stehend betrachtet werden sollen, die Geschwindigkeit $v = v$ stets die Relativgeschwindigkeit des Sternes gegenüber der als ruhend gedachten Erde. Die Erde kann aber, wenn man nur Relativgeschwindigkeiten zwischen Stern und Erde betrachtet, wie es in der Relativitätstheorie der Fall ist, stets als ruhend betrachtet werden. Der Stern erscheint also nach Thirrings Überlegungen infolge des Einflusses der Latenszeit stets unverschoben, d. h. es existiert überhaupt keine Aberration.

Sein Einwand ist also, da die Aberration im Gegenteil eine wohlbekannte Erscheinung ist, völlig haltlos, und dies tritt nur deshalb

[1]) Siehe Anmerkung 4 auf S. 397.

[2]) Sollte man vielleicht hieran zweifeln, so halte man sich die sonst eintretenden Konsequenzen des Gedankenganges H. Thirrings vor Augen: Es gelten dann folgende Aussagen: 1. Die Aberration ist bedingt durch die Relativbewegung von Beobachter und Lichtquelle (Einstein). Dieser Satz soll unter allen Umständen richtig sein, was als besonderes Ergebnis der Relativitätstheorie hingestellt wird. 2. Die Aberration ist unabhängig von der Relativbewegung von Beobachter und Lichtquelle (Relativitätstheorie nach Thirring). Dieser Satz gilt ebenfalls immer, weil stets Kompensation eintritt. Nach Thirring wären dann beide Sätze gleichzeitig richtig, was der Beurteilung des Lesers überlassen sei.

zunächst nicht so offensichtlich in Erscheinung, weil er in seiner Betrachtung die Relativitätstheorie gar nicht ernstlich anwendet. Gerade der Übergang zur reinen Relativgeschwindigkeit zwischen Beobachter und Lichtquelle ist es aber, welcher — für die Relativitätstheorie charakteristisch — auch den Widerspruch mit der Erfahrung ergibt. Ganz abgesehen davon ist bei der Ableitung Herrn Thirrings die Geradlinigkeit und Gleichförmigkeit der Bewegung der Erde während der Zeit des Laufes des Lichtstrahles vom Stern zum Beobachter vorausgesetzt. Diese Bedingung ist aber bei den hier in Betracht kommenden Latenszeiten von der Größenordnung vieler Jahre auch nicht annähernd erfüllt. Die Latenszeit hat mit der von der Entfernung des Fixsternes und der inzwischen erfolgten Bewegung der Erde ganz unabhängigen Aberration gar nichts zu tun.

6. Wenn nun auch die Gründe Hrn. Thirrings sich als nicht stichhaltig erweisen, so liegt doch bereits ein viel gründlicherer und tiefergehender Versuch vor, mit Hilfe der Relativitätstheorie den auch dort erkannten Schwierigkeiten aus dem Wege zu gehen[1]). Allein dieser Versuch offenbart gerade die ganzen wirklich „ernsthaften Schwierigkeiten", die der Erklärung mittels der Relativitätstheorie entgegenstehen.

Um dies noch deutlicher zu zeigen, als ich es schon getan habe, wählen wir folgendes Beispiel:

Betrachten wir der Einfachheit halber eine Doppelsternkomponente, die in der gleichen Richtung, mit derselben Geschwindigkeit und derselben Phase wie die Erde umlaufen möge. Diese beiden Systeme (Erde und Doppelsternkomponente) haben also zueinander gar keine Relativbewegung.

Von der Anwesenheit der anderen Himmelskörper, kann vollkommen abgesehen werden, da diese mit der Aberration nichts zu tun haben, welcher Tatsache ja auch in der Relativitätstheorie durch bloße Anwendung der speziellen Relativitätstheorie Rechnung getragen wird.

Trotzdem nun die beiden Körper keine Relativbewegung zueinander haben, tritt die normale Aberration auf[2]).

---

[1]) Vgl. A. Kopff, Phys. ZS. **23**, 255, 1922.

[2]) Denn da die Aberration erfahrungsgemäß unabhängig von jeder beliebigen Bewegung der Lichtquelle auftritt, kann sie auch im speziellen oben gewählten Falle der Bewegung der Lichtquelle erfahrungsgemäß nicht fehlen.

Dieses Beispiel zeigt evident, daß die Aberration nicht durch die Relativbewegung irgendwelcher materieller[1]) Systeme bedingt ist. Diese Tatsache schließt aber jede einwandfreie Anwendung der Relativitätstheorie aus, da für sie wesentlich ein Koordinatensystem im freien Raum (Äther) nicht definierbar ist[2]).

Man kann ferner, was für manche Betrachtungen von Vorteil ist, das Beispiel auch so wählen, daß die Latenszeit berücksichtigt wird, daß also ein in einem bestimmten Augenblick die Erde treffender Lichtstrahl von der Doppelsternkomponente emittiert worden ist in einer Stellung, die sowohl hinsichtlich Größe als auch Richtung der augenblicklichen Geschwindigkeit dem beim Eintreffen des Lichtstrahles herrschenden Geschwindigkeitszustand der Erde entspricht.

Aufklärend ist auch folgendes Beispiel:

Der Beobachter bewege sich vollkommen geradlinig und parallel zu ihm, weit entfernt im Himmelsraum, eine siderische Lichtquelle. Hat der Beobachter auf seiner als geradlinig angenommenen Bahn eine ungleichförmige Geschwindigkeit und die siderische Lichtquelle ebenfalls stets dieselbe Geschwindigkeit, so daß die beiden Systeme relativ zueinander in Ruhe sind, so tritt[3]) auch in diesem Falle eine beobachtbare Aberration auf, und zwar nur durch die Änderung des Bewegungszustandes des Beobachters bedingt[4]).

---

[1]) Unter Materie ist alles zu verstehen, was aus den chemischen Grundstoffen zusammengesetzt ist. Die konsequente Anwendung dieser Definition würde einen erheblichen Teil der Dunkelheiten der modernen Ätherphysik beseitigen. Der Äther gehorcht ganz anderen Gesetzen (z. B. den Maxwellschen Gleichungen) als die Materie (Mechanik). Dieser Unterschied bleibt auch zu Recht bestehen, wenn man die Materie nur als einen besonderen Zustand des Äthers auffassen sollte, weil für das Verhalten derartiger stabiler Zustände untereinander und gegenüber ihrem Substrat ganz andere Gesetze gelten als für das Substrat selbst.

[2]) Einstein sagt z. B.: Dieser Äther darf aber nicht mit der für ponderable Medien charakteristischen Eigenschaft ausgestattet gedacht werden, aus durch die Zeit verfolgbaren Teilen zu bestehen; der Bewegungsbegriff darf auf ihn nicht angewendet werden (A. Einstein, Äther und Relativitätstheorie, Berlin 1920).

[3]) Siehe Anmerkung 2 auf S. 399.

[4]) Diese Beispiele führen auch zu Schwierigkeiten für die sogenannte „ballistische Theorie" der Lichtemission, denen sie nur durch ganz spezielle Annahmen über den Akt der Lichtemission entgehen könnte. Meine Ablehnung der „ballistischen Theorie" hat den scharfen Widerspruch La Rosas hervorgerufen (Ann. d. Phys. **75**, 195, 1924). — Meine Ablehnung gründete sich auf Überlegung und Durchrechnung einiger konkreter Beispiele, die die Unvereinbarkeit der „ballistischen Theorie" mit der Erfahrung zeigten. Da ganz analoge Überlegungen inzwischen ausführlich von anderer Seite veröffentlicht worden sind (de Sitter, Bull. Astron. Inst. Netherlands **2**, 121, 163, 1924, und H. Thirring, ZS. f. Phys. **31**, 133, 1925), mit denen die meinigen vollkommen übereinstimmen, erübrigt sich ein weiteres

7. Relativ wozu erfolgt aber die durch Aberration unzweifelhaft angedeutete Bewegung? Die Relativitätstheorie gibt in ihrem hier betrachteten Versuch die Antwort, daß die Aberration deshalb auftritt, weil die Erde in ein anderes Bezugsystem bei ihrer Bewegung um die Sonne übergangen ist. Nun hat aber, wie wir gesehen haben, die Sonne mit der Aberration gar nichts zu tun. Die Behauptung der Relativitätstheorie ist also, wenn man ihre Grundlagen klar analysiert, die, daß die Aberration bedingt wird durch die Relativbewegung der Erde gegen sich selbst.

Das führt also zu dem Ergebnis, daß die Bewegung eines Körpers relativ zu sich selbst erkennbar ist. Dies wäre aber absoluteste Bewegungsfeststellung, die man überhaupt nur ersinnen könnte!

Daß der Übergang in ein anderes „Koordinatensystem" beim Umlauf um die Sonne nicht wesentlich ist, sieht man sofort daraus, daß eine für uns ganz analog erkennbare Änderung der Aberration auftreten würde, wenn sich, wie in dem oben angegebenen Beispiel, die Erde und die siderische Lichtquelle vollkommen geradlinig, aber mit variabler Geschwindigkeit so bewegen würden, daß sie durch ein starres Koordinatensystem miteinander verbunden werden könnten[1]).

8. Ich habe schon in einer früheren Mitteilung gezeigt, daß das Bezugsystem, relativ zu dem die Änderung des Koordinatensystems stattfindet und das notwendigerweise außerhalb des Beobachters liegen muß, das des Fixsternstrahles ist, zu dessen Festlegung aber der Relativitätstheorie infolge ihrer Leugnung eines kinematisch definierten Äthers jede Möglichkeit mangelt. Die Aberration zeigt uns unzweifelhaft, daß dieses System weitestgehend unabhängig ist von den Bewegungen sowohl der Erde als auch des Fixsterns. Die Relativbewegung der Erde gegenüber diesem System ist bis auf eine (wohl schwierig, aber prinzipiell bestimmbare) Konstante erkennbar, und zwar deshalb, weil sie sich im Laufe der Zeit ändert.

Eingehen meinerseits hierauf. Über die übrigen Gründe, welche der Durchführung einer „ballistischen Theorie" der Lichtemission entgegenstehen, siehe man die in der Erwiderung von La Rosa mir empfohlene, in der angegriffenen Abhandlung aber sogar von mir zitierte (!) Monographie von W. Pauli, Relativitätstheorie, Leipzig 1921.

[1]) Wir haben also in der Aberration die besondere Erscheinung vor uns, daß die Bewegungsänderung eines Systems erkennbar wird nicht etwa durch auftretende Kräfte, sondern durch Winkeländerungen von Lichtstrahlen. Gerade der Umstand, daß die auftretenden Kräfte für die Aberration ganz unwesentlich sind, ist das Besondere ihres Verhaltens.

9. Ich glaube im vorstehenden genügend auf die charakteristischen Eigenschaften der Aberration hingewiesen zu haben; schon die Tatsache, daß zu ihrer Erkennung beschleunigte Bewegungen notwendig sind, macht von vornherein die Anwendung der speziellen Relativitätstheorie sehr bedenklich, wie sie ja auch tatsächlich einerseits zum Widerspruch mit der Erfahrung, andererseits zu prinzipiellen Schwierigkeiten führt. Allein auch die Anwendung der allgemeinen Relativitätstheorie ist hier illusorisch, da die bei den beschleunigten Bewegungen auftretenden Kräfte im vorliegenden Falle gar keine Rolle spielen, und die erkennbare Änderung der Aberration in bezug auf die beschleunigte Bewegung rein phoronomischen Charakter hat.

Heidelberg, Radiologisches Institut der Universität, 5. März 1925.

# Bemerkungen zu der Arbeit von G. Maneff: Die Gravitation und das Prinzip von Wirkung und Gegenwirkung [1]).

Von K. Popoff in Sofia.

(Eingegangen am 19. März 1925.)

Herrn Maneff ist es gelungen, alle Resultate der Relativitätstheorie aus dem Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung abzuleiten. In diesen kritischen Bemerkungen wollen wir zeigen, daß die Resultate Maneffs nur auf eine unrichtige Interpretation der klassischen Sätze zurückzuführen sind.

Maneff leitet in seiner Arbeit alle Resultate der Relativitätstheorie aus dem Prinzip der Gleichheit von Wirkung und Gegenwirkung ab. Dies Vorgehen fordert zu einer sorgfältigen Prüfung der Gültigkeit der in seiner Arbeit eingeführten Hypothesen heraus.

a) Maneff erteilt der Energie $E$ eine Masse $m$ zu, welche gegeben ist durch die Beziehung

$$m = \frac{E}{c^2}, \tag{2}$$

wo $c$ die Lichtgeschwindigkeit ($c = 3 \cdot 10^{10}$ cm/sec) bedeutet. Er führt so die ganze Physik in das Reich der klassischen Mechanik ein. Man hat z. B. in einem Gravitationsfeld, das von der Masse $M$ herrührt, die wohlbekannte Gleichung

$$-\frac{\varkappa m M}{r^2} dr = dE, \tag{3}$$

woraus sich durch Integration zwischen $r_1$ und $r_2$ ($E_1$ und $E_2$) unter Berücksichtigung von (2)

$$E_1 = E_2 e^{-\frac{\varkappa M}{c^2}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)} \tag{4}$$

und für $r_2 = \infty$ ($E_2 = E_0$)

$$E = E_0 e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}} \tag{5}$$

ergibt. Durch Division mit $c^2$ erhält man hieraus

$$m = m_0 e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{6}$$

Wir wollen jetzt unsere Aufmerksamkeit auf eine Tatsache lenken, welche Maneff nicht genügend beachtet hat, nämlich, daß die so erhaltenen Größen $E$ und $m$ von der Richtung des Lichtstrahles unabhängig

[1]) ZS. f. Phys. **31**, 786, 1925.

sind. Das vergißt er in § 5: „Transversale und Radialgeschwindigkeit und Masse“ und versichert, daß die Formeln nur Verschiebungen auf einer Kugelfläche entsprechen, ohne sich Rechenschaft davon abzulegen, daß bei einer solchen Verschiebung $r$ konstant bleibt, während doch die Formeln (4), (5) und (6) durch eine Integration nach $r$ erhalten sind. Um die radiale Masse der Energie zu bekommen, bedient er sich eines anderen Satzes, des Impulssatzes, welcher sich nach seiner Meinung im Schwerefeld ausdrücken lassen muß durch

$$mc = \text{const.} \tag{7}$$

Die Formel

$$m_1 = m e^{\frac{2\varkappa M}{c^2 r}}, \tag{22}$$

welche er so erhält, widerspricht der allgemein gültigen Formel (6) für alle Richtungen, wie dem Prinzip der Erhaltung der Energie, aus welchem sie folgt.

b) Die Formel (7) erlaubt ihm auch, von der Formel (6) zur Formel

$$c_1 = c \cdot e^{-\frac{\varkappa M}{c^2 r}} \tag{8}$$

überzugehen, welche die Lichtgeschwindigkeit in der Entfernung $r$ vom Schwerezentrum ergibt. Sie ermöglicht ihm, fast alle Resultate der Relativitätstheorie abzuleiten. Überlegen wir uns, wie weit ihre Anwendung berechtigt und erlaubt ist. Zuerst ist klar, daß, wenn die Masse der Energie den Kräften des Schwerefeldes unterworfen ist, diese Kräfte die Bewegungsgröße $mc$ nach dem Theorem der Projektion der Bewegungsgröße ändern werden; die Bewegungsgröße eines Elements des Lichtstrahles wird sich ebenso wie die Bewegungsgröße eines Projektils im betrachteten Felde ändern. Man erkennt die ganze Unsinnigkeit der fundamentalen Formel (7), wenn man sie auf den Fall der Körper an der Erdoberfläche anwendet. Sie gibt dafür das eigenartige Resultat, daß alle Körper an der Erdoberfläche mit konstanter Geschwindigkeit fallen. Doch ich will nicht länger bei der Unmöglichkeit dieser und anderer Folgerungen verweilen, welche man für die Himmelsmechanik ableiten könnte.

Die Formel (8), welche aus (7) folgt, kann nicht als auf rationelle Weise abgeleitet angesehen werden, und da die korrespondierende Formel Einsteins sich davon nur sehr wenig unterscheidet, so kann man sich die Frage vorlegen, ob nicht die Deduktionen Einsteins im Grunde genommen denen Maneffs gleichwertig sind. Wir werden hierauf noch zurückkommen.

c) Beim Studium der Ablenkung, welche ein Lichtstrahl im Schwerefeld erfährt, und bei der Untersuchung der Perihelbewegung des Merkur bezieht sich Maneff auf die Lagrangeschen Gleichungen in der Form

$$-\frac{dG}{dt}+\frac{\partial L}{\partial \psi}\cdot \operatorname{grad}\psi = 0. \qquad (12)$$

Indem er dazu bemerkt: „Die träge Kraft wird durch den ersten Term der linken Seite dieser Gleichung und die schwere Kraft durch den zweiten dargestellt" — eine Bemerkung, die übrigens schon von vielen anderen Seiten gemacht ist —, glaubt er die Wirkungen der Gravitationskräfte verdoppeln zu sollen, um den Gesamteffekt zu erhalten; und er verdoppelt alle Effekte, ja er findet sogar ein Mittel, um auch einige von ihnen zu verdreifachen. Um sich von der Ungereimtheit derart erhaltener Resultate zu überführen, genügt es, das einfachste Beispiel der geradlinigen Bewegung eines Punktes von der Masse $m$ unter dem Einfluß einer festen Masse $M$ zu betrachten. Man erhält in diesem Falle

$$-\frac{d\,m x'}{dt}+\frac{d-\dfrac{mM}{x}}{dx}=0.$$

Nachdem man die Wirkung der „Schwerkraft" $\dfrac{d-\dfrac{mM}{x}}{dx}$ gefunden hat, muß man nach der Methode Maneffs diese Wirkung verdoppeln, um die Gesamtwirkung zu erhalten.

Schlußfolgerung: Die Resultate Maneffs sind nur auf eine unrichtige Interpretation der klassischen Resultate zurückzuführen.

# Einwände gegen die Arbeit [1]) von G. Maneff „Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung".

Von **A. H. Bucherer** in Bonn.

(Eingegangen am 1. April 1925.)

Die Maneffsche Arbeit stellt einen Versuch dar, die Gravitationserscheinungen auf Grund einer erweiterten Mechanik abzuleiten und verfolgt deshalb dieselben Ziele, die ich mir seit einiger Zeit gesteckt und, wie ich glaube, erreicht habe. Offenbar sind meine diesbezüglichen Arbeiten [2]) Herrn Maneff entgangen, denn sie werden von ihm nicht erwähnt, trotzdem die von mir entwickelten Gedankengänge sich in einigen Punkten mit den seinigen berühren. Der Anlaß zu den folgenden Ausführungen ist der Umstand, daß die Arbeit Maneffs nicht nur einen verhängnisvollen Rechenfehler enthält, durch den das Ergebnis wesentlich beeinflußt ist, sondern auch, daß sie sich auf einen Satz stützt, der ganz ohne Begründung herangezogen ist und sich aus meinen Ableitungen erst ergibt. Die Arbeit erregt auch in anderer Beziehung Bedenken.

Zunächst leitet Herr Maneff die Energie einer Masse ab, die sich im Schwerefelde befindet und benutzt dabei den Hasenöhrlschen Satz von der Energie einer Masse $E = mc^2$. Er hätte hierbei zu meiner Gleichung (l. c.)

$$E = E_0\left(1 - \frac{\mu}{r\,c^2}\right),$$

wo $E_0$ die Energie der Masse außerhalb des Schwerefeldes bedeutet, gelangen müssen und findet statt dessen [siehe S. 789, Gleichung (5)]

$$E = E_0\, e^{\frac{\varkappa M}{c^2 r}}. \tag{1}$$

Entwickelt man letzteren Ausdruck in eine Reihe und bricht nach dem zweiten Gliede ab, so ergibt sich unter Beachtung von $\varkappa M = \mu$

$$E = E_0\left(1 + \frac{\mu}{r\,c^2}\right).$$

---

[1]) G. Maneff, Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung, ZS. f. Phys. **31**, 786, 1925.

[2]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 1, 545, 1922; ZS. f. Phys. **26**, 188, 1924; **28**, 335, 1924.. Ferner A. H. Bucherer, Die Planetenbewegung, I. und II. Auflage, Bonn, Röhrscheid.

Dieser Ausdruck ist aber falsch, weil offenbar die Energie einer Masse, die unter Arbeitsleistung in ein Feld eintritt, geringer sein muß als die Energie derselben Masse außerhalb des Schwerefeldes. Diese Gleichung dividiert er durch $c^2$ und setzt dann, wiederum fälschlich, $m$ für $\frac{E}{c^2}$ und $m_0$ für $\frac{E_0}{c^2}$, wo $m_0$ die Masse außerhalb des Schwerefeldes bedeutet. Hierbei entgeht Herrn Maneff, daß der Energie $E$ und $E_0$ verschiedene Lichtgeschwindigkeiten zugeordnet sind, indem tatsächlich nach Hasenöhrl $E = mc^2$ und $E_0 = m_0 c_0^2$ ist, wo $c$ und $c_0$ die Lichtgeschwindigkeiten im Felde bzw. außerhalb des Feldes sind. Gleichung (2) geht durch die falschen Ausdrücke für $\frac{E}{c^2}$ und $\frac{E_0}{c^2}$ über in

$$m = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c^2}\right).$$

Weiter stellt Herr Maneff ganz willkürlich, d. h. ohne jeden Beweis, einen Impulssatz für den Lichtstrahl im Schwerefelde auf:

$$mc = \text{const}, \tag{2}$$

der sich mit einer gewissen Einschränkung aus dem von mir angegebenen Satz von der Konstanz des Impulsmomentes im Schwerefelde ohne weiteres ergibt. Im Verein mit der Massenformel erhält er dann für die Lichtgeschwindigkeit:

$$c = c_0\left(1 - \frac{\mu}{r c^2}\right). \tag{3}$$

Zur Ableitung der Rotverschiebung benutzt Herr Maneff wieder die unrichtige Gleichung (1), kombiniert sie mit dem Quantensatz $h\nu = E$ und erhält so, was ihm entgangen ist, eine Violettverschiebung anstatt der gewünschten Rotverschiebung

$$\nu_1 = \nu_2\left(1 - \frac{\mu}{r c^2}\right),$$

wo $\nu_2$ die Frequenz einer Spektrallinie auf der Sonne und $\nu_1$ die entsprechende Linie auf der Erde ist.

Um die Lichtablenkung zu berechnen, verfährt Herr Maneff in der Weise, daß er einmal die Lichtmasse als träge Masse behandelt, wodurch er den v. Soldnerschen Wert erhält, und dann als schwere Masse, woraus sich derselbe Wert ergibt. So erhält er als Gesamtablenkung den doppelten v. Soldnerschen Wert, nämlich 1,74″. Diese Teilung in schwere und träge Masse ist offenbar eine unstatthafte Auslegung des

Prinzips der Gleichheit der trägen und schweren Masse. Demselben Einwand ist die Berechnung der Merkurbewegung ausgesetzt. Hier kommt aber noch ein dritter Betrag hinzu auf Rechnung einer Störungskraft, „der die Anziehung der Newtonschen Kraft vergrößert". Die Behandlung dieses Problems weist ein hohes Maß der Willkür auf. Es mangelt ihr deshalb jede Überzeugungskraft.

Von den bisherigen ganz abweichende Resultate gewinnt Herr Maneff bei seinen Ableitungen der radialen Masse und der radialen Lichtgeschwindigkeit. Seine Überlegungen sind mir nicht ganz klar geworden, vor allem nicht, wie man die Konstanz einer sich in radialer Richtung bewegenden Masse beibehalten und nur die Geschwindigkeit variieren kann. Er gelangt zu dem Resultat, „daß ein Lichtstrahl der Schwere und der Trägheit der Energie zufolge" vom Zentralkörper eine Abstoßung erfahren müsse. Zum Schluß versucht Herr Maneff auf Grund der angeführten Überlegungen den Übergang zu den Gleichungen der allgemeinen Relativitätstheorie zu finden. Diese Betrachtungen können angesichts der eben erhobenen Einwände ebensowenig bestehen wie seine kosmologischen Betrachtungen.

Bonn a. Rh., 31. März 1925.

# Über die Wellenlänge und die Breite der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks.

Von **B. Walter** in Hamburg.

(Eingegangen am 3. April 1925.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift [1]) veröffentlichten Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß die Wellenlänge der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks nicht, wie bis dahin angenommen wurde, bei 1296,3, sondern bei $1280 . 10^{-11}$ cm liegt. Meine diesbezügliche Bestimmung beruhte allerdings zum Teil noch auf theoretischer Grundlage, denn experimentell hatte ich nur gezeigt, daß die fragliche Absorptionsgrenze in unmittelbarer Nähe der $L_\beta$-Linie des Wolframs ($\lambda = 1279{,}17 . 10^{-11}$ cm), und zwar bei einer etwas größeren Wellenlänge liegen müsse, da nämlich diese Linie schon zu den vom Zink stark absorbierten Strahlen gehört.

Eine obere Grenze für die gesuchte Wellenlänge hatte ich dagegen nur auf theoretischem Wege gewonnen: durch die Annahme nämlich, daß auch für das Zink die bereits vielfach bestätigte Kosselsche Theorie gültig sei, wonach die Wellenlänge einer Absorptionsgrenze kleiner sein muß als diejenige der härtesten Linie der zugehörigen Emissionsreihe. In unserem Falle mußte also danach die Wellenlänge der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks kleiner als die der $K\gamma$-Linie dieses Elementes, d. h. kleiner als $1281{,}11 . 10^{-11}$ cm, sein, so daß die gesuchte Wellenlänge auf diese Weise in die Grenzen 1281,11 und $1279{,}17 . 10^{-11}$ cm eingeschlossen war oder, anders ausgedrückt, $(1280 \pm 1{,}1) . 10^{-11}$ cm betrug.

Da nun aber diese Bestimmung, wie gesagt, zur Hälfte noch auf theoretischer Grundlage beruhte, so schien es erwünscht, auch den oberen Grenzwert der gesuchten Größe experimentell festzulegen. Dies ließ sich nun nach der a. a. O. beschriebenen Methode z. B. dadurch bewerkstelligen, daß man das $K$-Spektrum einer Röhre mit Zn-Antikathode einerseits ohne und andererseits mit einem Zn-Filter aufnahm, um dadurch zu entscheiden, ob die $K\gamma$-Linie dieses Metalles noch zu den von ihm schwach absorbierten Strahlen gehört oder nicht. Nun ist aber einerseits das Zink ein sehr leicht verdampfendes Metall und eignet sich daher nur sehr schlecht als Material für die Antikathode einer Röntgenröhre; und andererseits ist auch die $K\gamma$-Linie dieses Elementes schon

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 350, 1924.

an und für sich ganz außerordentlich schwach, so daß deswegen der angedeutete Weg jedenfalls mit großen Schwierigkeiten verbunden war. Unter diesen Umständen war es daher höchst erfreulich, daß die $L\gamma$-Linie des Tantals fast genau die gleiche Wellenlänge hat wie die genannte Zn-Linie, nach Siegbahn nämlich 1281,0 statt $1281{,}11 \cdot 10^{-11}$ cm, d. h. sogar einen noch etwas kleineren Wert als diese, so daß also, wenn die erstere Linie die Eigenstrahlung des Zinks noch nicht anregte, die letztere dies natürlich erst recht nicht tut.

Ich sprach daher der hiesigen Röntgenröhrenfabrik von C. H. F. Müller den Wunsch aus, mir eine Röhre mit Tantalantikathode zu bauen — und zwar womöglich mit Glühkathode, deren Glühdraht dann allerdings nicht, wie sonst üblich, aus Wolfram, sondern ebenfalls aus Tantal bestehen mußte. Anderenfalls hätte sich nämlich in dem Spektrum der Röhre unmittelbar neben der fraglichen Tantallinie ($\lambda = 1281{,}0$) auch die oben genannte $L_\beta$-Linie des Wolframs ($\lambda = 1279{,}17$) gezeigt, da nämlich der Glühdraht einer solchen Röhre im Betriebe stets etwas zerstäubt und das Wolfram sich dabei auch auf der Antikathode niederschlägt, so daß derartige Röhren neben dem Spektrum des Antikathodenmetalls stets auch ein allmählich immer stärker werdendes Spektrum des Glühdrahtes liefern. Das Auftreten der genannten Wolframlinie würde nun aber offenbar für unsere Aufgabe ganz außerordentlich störend gewesen sein. Auch der sogenannte Richtzylinder der Röhre, der ihren Glühdraht umgibt und der zur Ausrichtung der diesen Draht verlassenden Elektronen dient, wurde, da er im Betriebe ebenfalls mehr oder weniger zerstäubt, gleichfalls aus Tantalblech verfertigt.

Tatsächlich lieferte denn auch die mir von der Fabrik gelieferte Röhre, die wegen der in Frage kommenden großen Wellenlängenwerte auch noch mit einem Lindemannfenster versehen war, ein vollkommen reines $L$-Spektrum des Tantals, d. h. es war zwischen 900 und $1800 \cdot 10^{-11}$ cm auch nicht die Spur einer fremden Linie zu erkennen.

Mit dieser Röhre wurden nun bei einer Belastung von 40 Kilovolt und 15 mA zunächst mehrere Aufnahmen ihres $L$-Spektrums ohne Filter und dann mehrere andere mit einem Zinkfilter von 0,0150 mm Dicke bei etwa doppelt so langer Expositionszeit, aber unter sonst gleichen Bedingungen hergestellt. Für die beiderseits der Zinkabsorptionsgrenze liegenden Linien jenes Spektrums ergaben sich dann durch Schätzung die in folgender Tabelle 1 angegebenen Intensitäten, wobei wieder wie a. a. O. die Intensität der langwelligsten Linien = 10 gesetzt ist.

Tabelle 1.

Relative Intensitäten der Linien $\beta$, $\varphi$, $\gamma$ und $\delta$ des $L$-Spektrums des Tantals in einem mit und einem ohne Zinkfilter aufgenommenen Spektrum, $a$ bzw. $b$.

| Linie | $\lambda \cdot 10^{11}$ cm | Intensität | |
|---|---|---|---|
| | | $a$ | $b$ |
| $\beta$ . . . . . | 1323,54 | 10 | 10 |
| $\varphi$ . . . . . | 1303,3 | 2 | 2 |
| $\gamma$ . . . . . | 1281,0 | 6 | 6 |
| $\delta$ . . . . . | 1134,71 | 4 | 1 |
| Dicke des Zinkfilters in mm . | — | 0,0000 | 0,0150 |

Nach dieser Tabelle gehört nun die $L\gamma$-Linie des Tantals noch — ebenso wie die $\beta$- und $\varphi$-Linie des gleichen Spektrums — zu den vom Zink schwach absorbierten Strahlen, während die $\delta$-Linie von diesem Metall stark absorbiert wird. Daß die Abschwächung dieser letzteren Linie in der Aufnahme $b$ relativ zu der der drei anderen Linien gegenüber der Aufnahme $a$ nicht noch größer ist, liegt natürlich daran, daß die Wellenlänge von $L\delta$ schon beträchtlich viel kleiner ist als die der übrigen drei Linien und jene daher schon an und für sich ein viel größeres Durchdringungsvermögen hat als diese.

Somit ist nun also auch experimentell bewiesen, daß die Wellenlänge der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks kleiner als 1281,0 ist. Aus den in meiner eingangs angeführten Abhandlung beschriebenen Versuchen, ergab sich andererseits, daß jene Wellenlänge größer als 1279,17 sein muß, so daß sie also jetzt lediglich auf Grund von Versuchen zwischen den genannten beiden Wellenlängen eingeschlossen ist oder also sicher bei $(1280 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-11}$ cm liegt. Einen genaueren Wert für diese Wellenlänge habe ich übrigens auf theoretischer Grundlage in meiner gleichfalls vor kurzem in dieser Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung: „Über die Niveauwerte der Röntgenspektren der chemischen Elemente“ [1]) zu $1280{,}08 \cdot 10^{-11}$ cm berechnet (siehe S. 363, Tabelle 2, daselbst), so daß also danach die Grenze fast genau in der Mitte zwischen den genannten beiden Linien zu liegen scheint.

Von Interesse ist hier ferner zunächst noch, daß das obige Versuchsergebnis zugleich auch eine weitere Bestätigung der Kosselschen Theorie bildet, da nämlich diese danach jetzt auch für die $K$-Grenze des Zinks bestätigt ist. Denn die $K\gamma$-Linie dieses Metalls kann natürlich die charakteristische $K$-Strahlung desselben noch nicht anregen, wenn

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 357, 1924.

die $L\gamma$-Linie des Tantals mit ihrer noch etwas kleineren Wellenlänge dies nicht tut.

Ferner folgt nun aber aus diesen und den früheren Versuchen auch noch, daß die Breite der $K$-Grenze des Zinks weniger als $2 \cdot 10^{-11}$ cm beträgt; denn nach den früher mitgeteilten Versuchen regte die $L_\beta$-Linie des Wolframs mit einer Wellenlänge von $1279{,}17 \cdot 10^{-11}$ cm die Zinkstrahlung schon voll an, während nach dem Obigen die $L\gamma$-Linie des Tantals mit $\lambda = 1281{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm dies noch nicht tut, soweit sich dies allerdings durch die in Tabelle 1 angegebenen Schätzungen ihrer Intensität im Vergleich zu derjenigen der etwas weiter von der Grenze entfernt liegenden Linien erkennen läßt. Eine solche Schätzung ist nun zwar hier, wo es sich um sehr nahe beieinander liegende Linien handelt, durchaus nicht so unsicher, wie man dies für gewöhnlich anzunehmen pflegt, so daß sie jedenfalls mehr als genügend genau ist, um festzustellen, ob eine Linie dies- oder jenseits der Absorptionsgrenze liegt.

Wenn es nun aber z. B. darauf ankommt, zu ermitteln, ob sich bei den oben mehrfach genannten beiden Linien die außerordentlich große Nähe der $K$-Grenze des Zinks doch vielleicht schon durch eine etwas veränderte Absorption dieser Linien bemerkbar macht — und dies ist ja nach der von mir a. a. O. bei der Absorptionsgrenze des Nickels gefundenen, durchaus veränderten Absorption der noch genauer in diese Grenze fallenden $L_{a'}$-Linien des Wolframs durchaus zu erwarten —, so genügt allerdings eine bloße Schätzung der Linienintensitäten nicht mehr, sondern man wird dann zur Photometrie der betreffenden Linien schreiten müssen.

Eine solche Messung bot nun allerdings bei den Aufnahmen mit der $L_{a'}$-Linie des Wolframs von vornherein nur sehr wenig Aussichten auf Erfolg, da diese Linie, trotzdem sie zweifellos zu den vom Zink stark absorbierten Strahlen gehört, doch, wie ich auch schon a. a. O. ausgeführt habe, in den Aufnahmen mit Zinkfilter sich unmittelbar an den auf der langwelligen Seite der Zinkgrenze liegenden und daher von diesem Filter gut durchgelassenen und also in der Aufnahme verhältnismäßig stark geschwärzten Teil des kontinuierlichen Spektrums anlegt und auch wohl schon zum Teil von ihm überdeckt wird.

Bei der auf der anderen Seite der Grenze liegenden $L\gamma$-Linie des Tantals dagegen lag diese Schwierigkeit nicht vor; und somit ließ ich denn in der photometrischen Abteilung unseres Instituts die absoluten Schwärzungen der $\gamma$- und $\beta$-Linie des Tantal-$L$-Spektrums in zwei nach Art der Aufnahmen $a$ und $b$ der Tabelle 1 unter Benutzung eines keil-

förmigen Spaltes hergestellten Aufnahmen bestimmen; und zwar wurden zu diesem Zwecke für jede dieser beiden Aufnahmen an je drei verschiedenen Stellen, 1, 2 und 3, der Linien je eine Registrieraufnahme quer durch das Spektrum gemacht und nun in üblicher Weise für die genannten beiden Linien die in der Tabelle 2 angegebenen absoluten Schwärzungen ermittelt.

Tabelle 2.

Absolute Schwärzungen in der $\beta$- und der $\gamma$-Linie an drei verschiedenen Stellen, 1, 2 und 3, zweier mit einem keilförmigen Spalt aufgenommener $L$-Spektren des Tantals, das eine (a) ohne, das andere (b) mit Zinkfilter von 0,0150 mm Dicke.

| | 1. Spektrum a | | | 2. Spektrum b | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Linie | $\beta$ | $\gamma$ | $\gamma/\beta$ | $\beta$ | $\gamma$ | $\gamma/\beta$ |
| Stelle: 1 | 0,578 | 0,274 | 0,475 | 0,697 | 0,326 | 0,468 |
| 2 | 0,734 | 0,363 | 0,494 | 0,911 | 0,437 | 0,480 |
| 3 | 0,745 | 0,375 | 0,503 | 0,940 | 0,435 | 0,464 |
| Mittel: | — | — | 0,491 | — | — | 0,471 |

Hiernach beträgt nun das Verhältnis der Schwärzungen in der $\gamma$- und der $\beta$-Linie des fraglichen Spektrums im Mittel der drei Messungen in der Aufnahme ohne Filter 0,491 und in der mit Filter 0,471, so daß also danach die $\gamma$-Linie durch das Zn-Filter tatsächlich um etwa 4 Proz. stärker abgeschwächt wird als die $\beta$-Linie, was durchaus nicht unerwartet ist, da es eben sehr wahrscheinlich dadurch zu erklären ist, daß die erstere Linie schon in so außerordentlicher Nähe der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks liegt. Ja, in Wirklichkeit ist sogar der hier festzustellende Einfluß dieser Grenze noch etwas größer, als er nach den soeben angegebenen Zahlen zu sein scheint; denn wir haben hierbei auch noch zu berücksichtigen, daß die $\gamma$-Linie eine etwas kleinere Wellenlänge hat als die $\beta$-Linie, und aus diesem Grunde unter normalen Verhältnissen von dem Zinkfilter sogar etwas schwächer absorbiert werden sollte als diese. Nach den Glockerschen Absorptionsformeln z. B. müßte nämlich unsere $\gamma$-Linie aus dem 0,0150 mm dicken Zinkfilter unter normalen Bedingungen mit einer nahezu 4 Proz. größeren Intensität hervorkommen als die $\beta$-Linie, so daß wir also, da hierbei nach Tabelle 2 umgekehrt die $\beta$-Linie mit einer um etwa 4 Proz. größeren Intensität erscheint, schließlich zu folgern haben, daß hier die $L\gamma$-Linie des Tantals, d. h. eine Strahlung von der Wellenlänge $1281{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm, von einem Zinkfilter von 0,0150 mm Dicke, eben weil sie sich der $K$-Absorptionsgrenze dieses Elementes von der Seite der längeren Wellen

her schon bis auf etwa $1 \cdot 10^{-11}$ cm nähert, um ungefähr 8 Proz. stärker absorbiert wird, als dies der Fall sein würde, wenn jene Grenze nicht in so unmittelbarer Nähe läge.

Zum Schlusse habe ich noch sowohl der hiesigen Röntgenröhrenfabrik von C. H. F. Müller für die kostenlose Lieferung der im Texte beschriebenen Tantalröhre wie auch Herrn Dr. Thaller von dieser Firma für seine Bemühungen um deren Herstellung sowie endlich Herrn Dr. Kuhlmann von unserem Institut für seine Bemühungen um die photometrische Ausmessung der beschriebenen Tantalspektren zu danken.

Zusammenfassung: Während nach meinen in Bd. 30, S. 350 dieser Zeitschrift beschriebenen Spektralaufnahmen die charakteristische $K$-Strahlung des Zinks von der $L_\beta$-Linie des Wolframs ($\lambda = 1279{,}17 \cdot 10^{-11}$ cm) schon voll angeregt wird, gehört nach den hier beschriebenen Aufnahmen die $L\gamma$-Linie des Tantals ($\lambda = 1281{,}0 \cdot 10^{-11}$ cm) noch zu den vom Zink schwach absorbierten Strahlen, so daß also die Wellenlänge der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks zwischen den genannten Wellenlängenwerten liegen oder also rund $(1280 \pm 1{,}0) \cdot 10^{-11}$ cm sein muß. Auf theoretischer Grundlage habe ich dafür a. a. O., S. 363 den Wert $1280{,}08 \cdot 10^{-11}$ cm berechnet.

Aus den beschriebenen Aufnahmen ergab sich, daß die Breite der genannten Absorptionsgrenze des Zinks, soweit sich dies durch vergleichende Schätzung der Intensität der genannten beiden Linien mit den anderen auf derselben Seite der Grenze liegenden Linien feststellen läßt, kleiner als $2 \cdot 10^{-11}$ cm ist; aus photometrischen Messungen ergab sich jedoch, daß die $L\gamma$-Linie des Tantals, d. h. eine Strahlung, welche sich der genannten Absorptionsgrenze des Zinks von der Seite der längeren Wellen her bis auf etwa $1 \cdot 10^{-11}$ cm nähert, von einem Zinkfilter von 0,015 mm Dicke um ungefähr 8 Proz. stärker absorbiert wird, als dies der Fall sein würde, wenn jene Grenze nicht in so unmittelbarer Nähe läge.

Hamburg, Physikalisches Institut der Universität, im April 1925.

# Zur Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Alkaliatomen.

Von **Hans Bartels** in Stuttgart [1]).

Mit sieben Abbildungen. (Eingegangen am 25. März 1925.)

Es werden auf Grund des Fuesschen Zentralfeldmodells teils auf dem von Thomas angegebenen Wege, teils mit einem neuen Annäherungsverfahren eine Reihe Übergangswahrscheinlichkeiten für Natrium berechnet und aus ihnen Folgerungen gezogen über die Abhängigkeit der mittleren Lebensdauer Bohrscher Zustände von den Quantenzahlen. Die an Natrium errechneten Daten lassen sich bis zu einem gewissen Grade auf andere Alkali erweitern.

§ 1. Die Problemstellung. Die Übergangsmöglichkeiten zwischen den einzelnen Energiezuständen werden im Bohrschen Atommodell, wenn man von der Multiplizität der Terme absieht, bekanntlich nur durch das Auswahlprinzip für die azimutale Quantenzahl eingeschränkt. Aber bloß ein verhältnismäßig kleiner Ausschnitt aus dieser Fülle der erlaubten Übergänge läßt sich in dem der Messung zugänglichen Spektralbereich direkt kontrollieren. In der großen Mehrzahl der Fälle entzieht sich die dem Übergang zugeordnete Strahlung der direkten Messung, weil sie viel zu weit im Ultrarot liegt [2]). Wir sind also nicht in der Lage, die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten direkt aus Intensitätsmessungen zu gewinnen. Trotzdem ist diese Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten für das Verständnis der Intensitätsverteilung von wesentlicher Bedeutung [3]). Es soll daher in dieser Arbeit der Versuch gemacht werden, für die einfachsten Spektren, die Alkalispektren, — allerdings mit Ausnahme von Lithium — mit Hilfe des Korrespondenzprinzips Aussagen über die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten

[1]) Erster Teil der Habilitationsschrift zur Erlangung der Lehrberechtigung für Physik an der Technischen Hochschule Stuttgart.

[2]) Infolge der Verknüpfung von Energie und Frequenz wird bei gleicher Übergangshäufigkeit die Energie einer sehr langwelligen Spektrallinie stets sehr viel kleiner sein, als etwa die Energie einer Linie im sichtbaren Teil des Spektrums. In dieser so bedingten geringen Intensität, nicht in der Länge der Wellenlänge an und für sich liegt die Schwierigkeit bei derartigen Intensitätsmessungen.

[3]) Der Zusammenhang zwischen Verteilung der Anregung, Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten und Intensitätsverteilung wird demnächst in einer besonderen Mitteilung eingehender behandelt. Hier sei dieser Zusammenhang lediglich durch ein besonders einfaches Beispiel illustriert. Würde Natriumdampf durch Einstrahlung der Hauptserie zur Fluoreszenz angeregt, so müßten im Fluoreszenzspektrum wegen der Übergänge vom Typus $p \rightarrow s$ und $p \rightarrow d$ außer

zu gewinnen. Den Weg zu derartigen Berechnungen hat Thomas[1]) gezeigt. Er berechnet für Na die Übergangswahrscheinlichkeiten für drei Linien der Hauptserie, prüft sie an Absorptionsmessungen und findet Übereinstimmung in der Größenordnung. Er legt dabei den Rechnungen das Fuessche Zentralfeldmodell zugrunde.

Fues[2]) hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, daß man in vielen Fällen aus den Termen eines Spektrums rückwärts ein Zentralfeld berechnen kann, welches eine quantitativ sehr gute Darstellung aller Serienterme gestattet, wenn man sich das Leuchtelektron in diesem Zentralfeld bewegt denkt. Obgleich solche Rechnungen quantitativ nur für Na, Cs, $Mg^+$, $Al^{++}$ und das Triplettspektrum von Mg durchgeführt wurden, so läßt sich doch aus der guten Übereinstimmung experimenteller Daten mit allgemeinen qualitativen Folgerungen, die sich aus diesen Vorstellungen ergeben (Verhalten des Quantendefektes, Vorzeichen der Ritzschen Konstanten), mit großer Wahrscheinlichkeit vermuten, daß das Zentralfeldmodell auch in vielen anderen Fällen eine erste Näherung gibt. Insbesondere dürfen wir dies annehmen für die nicht durchgerechneten Alkalispektren Kalium und Rubidium. Wir werden daher, um den Kreis der Betrachtungen von vornherein nicht zu sehr zu beschränken, unseren theoretischen Überlegungen ganz allgemein die Bewegung eines Elektrons in einem Zentralfeld zugrunde legen, das, ohne zahlenmäßig spezialisiert zu sein, den gleichen Typus trägt, wie ihn Fues in allen durchgerechneten Fällen gefunden hat. Man kann ein solches Zentralfeld beschreiben als Überlagerung eines gewöhnlichen Feldes mit der Ladung $e$ (wir werden uns auf Bogenspektra beschränken) durch ein zentrales Störungsfeld, das nur in nächster Umgebung des Zentrums (Bereich des Atomrumpfes) von 0 verschieden ist. Das Potential eines solchen Feldes schreibt Fues

$$V = -\frac{e^2}{a_0 R} - \frac{e^2 \cdot \Omega}{a_0 R^2}.$$

der Hauptserie auch die I. und II. Nebenserie erscheinen. Die Intensitätsverteilung in diesem Fluoreszenzspektrum ist dann vollkommen bestimmt, wenn man außer der Anregungshäufigkeit der $p$-Terme für jeden $s$-, $p$- und $d$-Term die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten kennt, die ihm als Ausgangsterm zugeordnet sind. Ganz analog liegen im allgemeinen die Verhältnisse, wenn nicht Fluoreszenzanregung, sondern etwa Elektronenstoßanregung vorliegt, wenn nicht nur die $p$-Terme, sondern alle Terme angeregt werden. Auch dann wird die Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten das Bindeglied zwischen der Verteilung der Anregung und der Intensitätsverteilung bleiben.

[1]) ZS. f. Phys. **24**, 169, 1924 (im folgenden mit l. c. zitiert).

[2]) ZS. f. Phys. **11**, 364, 1922; **12**, 1, 1923; **13**, 211, 1923; **21**, 265, 1924.

$a_0$ ist der Radius der kleinsten Wasserstoffkreisbahn und $R$ der normierte Radiusvektor $\frac{r}{a_0}$. $\mathfrak{Q}$ ist eine Funktion von $R$, die den Verlauf des Störungspotentials beschreibt und aus rechentechnischen Gründen nicht einheitlich definiert, sondern abschnittweise durch Parabelbögen, also Funktionen zweiten Grades, angenähert wird.

Fig. 1 zeigt den Verlauf von $\mathfrak{Q}(R)$ bei Na. In allen Fällen, in denen $\mathfrak{Q}$ bisher berechnet wurde, zeigt die Funktion den gleichen Typus. Es ändert sich lediglich die Steilheit des Anstiegs und des Abfalls, die Größe des Maximums und der $R$-Bereich, in dem $\mathfrak{Q}$ noch merklich von 0 verschieden ist.

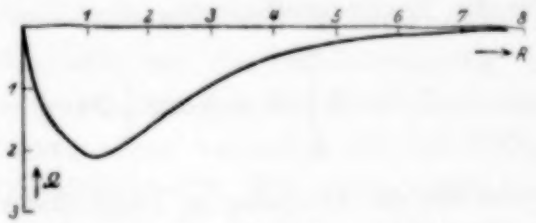


Fig. 1. $\mathfrak{Q}$ als Funktion von $R$.

Der Bewegungstypus in derartigen Zentralfeldern ist eingehend von Thomas[1]) diskutiert, der auch für das Na-Atom verschiedene Bahnen numerisch berechnet. Der Radiusvektor $R$ durchläuft alle Werte zwischen zwei Grenzen $R_{\min}$ und $R_{\max}$ mit einer bestimmten Frequenz $\omega_1$, während sich der Fahrstrahl in einer Halbperiode um stets den gleichen Winkel $\Phi_m > \pi$ dreht. Perihel bzw. Aphel bewegen sich also auf Kreisen mit den Radien $R_{\min}$ bzw. $R_{\max}$ mit einer Frequenz

$$\omega_2 = \omega_1 \cdot \frac{\Phi_m - \pi}{\pi}.$$

Diese Bewegung ist nach Fourier in harmonische Schwingungen mit den Frequenzen $\tau\,\omega_1 + \omega_2$ aufzulösen, so daß

$$a_0 \cdot R \cdot e^{i\Phi} = a_0 \cdot \sum C_\tau e^{2\pi i (\tau\omega_1 + \omega_2)t}.$$

Aus den Koeffizienten dieser Entwicklung gewinnt man mit Hilfe des Korrespondenzprinzips die Übergangswahrscheinlichkeiten.

Numerische Rechnungen sollen auch in dieser Arbeit nur für Na durchgeführt werden. Für die tieferen Bahnen — $3_1$ und $3_2$, $4_2$, $5_2$ — schließt sich die Rechnung an das Thomassche Verfahren an. Für die höheren Bahnen werden wir uns jedoch einer Näherungsbetrachtung bedienen. Diese Näherungsmethode versagt für die tiefsten Bahnen, gibt aber jedenfalls bei Na schon von etwa der $5_2$- und $4_1$-Bahn an quantitativ brauchbare Werte für die Fourierkoeffizienten und läßt sich vor allen Dingen ganz allgemein für das Zentralfeldatom überhaupt durch-

[1]) Thomas, l. c.

führen. Es ist damit die Möglichkeit geschaffen, die Verteilung der Fourierkoeffizienten im Zentralfeldatom allgemein in Zusammenhang zu bringen mit den Quantenzahlen der betreffenden Bahnen und den Ausmaßen des Störungsfeldes. Man gewinnt auf diesem Wege einige für das Zentralfeldatom sehr charakteristische Züge. Wir werden uns aber bei der Verallgemeinerung auf die Alkalispektren beschränken. Soweit die exakte Berechnung in Frage kommt, kann ich auf die eingehende Untersuchung von Thomas verweisen. Im folgenden soll nur die Rede sein von den Näherungsbetrachtungen, die oben erwähnt wurden.

§ 2. Schematisierung der Bewegung im Zentralfeldatom. Für die Fourierkoeffizienten einer Zentralfeldbahn gilt

$$C_\tau = 2 \int_0^{1/2} R(w_1) \cdot \cos\left[\Phi(w_1) - 2\pi\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w_1\right] d w_1 \,^{1}).$$

$w_1$ ist die der Frequenz $\omega_1$ zugeordnete Winkelvariable. Unser Ziel ist, diesen Ausdruck für $C_\tau$ zu diskutieren als Funktion der beiden Quantenzahlen $n$ und $k$, der Laufzahl $\tau$ und der Beschaffenheit des Zentralfeldes. Dem steht entgegen, daß sowohl $R(w_1)$ als $\Phi(w_1)$ nicht als einheitliche analytische Ausdrücke definiert sind. Wir müssen daher zwei über den ganzen Bereich einheitlich definierte Funktionen $\overline{R(w)}$ und $\overline{\Phi(w)}$ suchen, durch die man $R(w_1)$ und $\Phi(w_1)$ in dem Ausdruck für $C_\tau$ ersetzen kann, ohne daß die dadurch in $C_\tau$ entstehenden Fehler zu groß werden, und welche die Beziehung zu den obengenannten Größen $n$, $k$ usw. klar hervortreten lassen. Eine nähere Betrachtung der Zentralfeldbewegung führt hier auf den richtigen Weg.

Wir unterscheiden im folgenden das zentrale Störungsfeld um den Kern und den störungsfreien Raum, in dem das Feld nicht wesentlich von einem Coulombschen Felde abweicht. Solange sich das Elektron während einer Periode im störungsfreien Feld befindet, wird es sich auf einer ruhenden Keplerellipse bewegen. Die großen Achsen dieser Ellipsen sind bei aufeinanderfolgenden Perioden um $2(\Phi_m - \pi)$ gegeneinander verdreht. In unmittelbarer Nähe des Kernes ist der Verlauf der Bahn komplizierter. Je kleiner der Term ist, um so mehr wird sowohl zeitlich wie räumlich der Teil der Bahn, der im Störungsfeld verläuft, hinter dem Bahnteil zurücktreten, der sich als ruhende Kepplerellipse beschreiben läßt. Wir werden daher in vielen Fällen eine vollkommen genügende Annäherung an die wirkliche Zentralfeldbewegung

[1]) Thomas, l. c.

bekommen, wenn wir den exakten Bewegungsablauf kinematisch ersetzen durch die Bewegung in einer Keplerellipse, die jedesmal dann, wenn das Elektron in Kernnähe gekommen ist, eine unstetige Drehung um $2(\Phi_\infty - \pi)$ erfährt.

Man übersieht auch ohne Rechnung gleich, daß die Übereinstimmung der Fourierentwicklung der Zentralfeldbahn mit derjenigen der schematisierten Bewegung um so besser sein wird, je höher der Term liegt, und daß für die tiefsten Bahnen, bei denen ein wesentlicher Teil der Bahn im Störungsfeld verläuft, eine befriedigende Annäherung nicht zu erwarten ist.

$R(w_1)$ und $\Phi(w_1)$ geben im wesentlichen $R$ und $\Phi$ als Funktionen der Zeit, denn $w_1$, die Winkelvariable der Zentralfeldbewegung, ist gleich $\omega_1 t$. Diese Eigenschaft von $w$ ist zusammen mit den Periodizitätsverhältnissen der Zentralfeldbewegung allein wesentlich für die Gültigkeit des Ausdrucks für die Fourierkoeffizienten[1]). Wir setzen daher auch in der schematisierten Bewegung $\bar{w} = \bar{\omega} t$, wo $\bar{\omega}$ die $\omega_1$ entsprechende Frequenz der schematisierten Bewegung ist, die, wie wir sehen werden, von $\omega_1$ ein wenig abweicht. Wir können dann ganz entsprechend auch für die schematisierte Bewegung zwei Funktionen $\overline{R(w)}$ und $\overline{\Phi(w)}$ aufstellen, die sich infolge der Ähnlichkeit der beiden Bewegungen von $R(w_1)$ und $\Phi(w_1)$ nur wenig unterscheiden. Ersetzen wir in dem Ausdruck für $C_\tau\, R(w_1)$ und $\Phi(w_1)$ durch $\overline{R(w)}$ und $\overline{\Phi(w)}$, so dürfen wir hoffen, in den meisten Fällen eine genügende Annäherung zu erhalten. In den beiden nächsten Paragraphen werden die Funktionen $\overline{R(w)}$ und $\overline{\Phi(w)}$, wie sie sich aus dieser schematisierten Bewegung ergeben, aufgestellt und einer näheren Diskussion unterworfen.

§ 3. Die Annäherungsfunktion für $R(w_1)$. Der Zusammenhang zwischen $R$ und $w_1$ ist durch zwei Gleichungen gegeben:

$$w_1 = \frac{T}{2\,T_m}, \quad T^{2}) = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R} \frac{R\,.\,dR}{\sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}}{2} R^2 + \Omega}}\,.$$

[1]) Anm. bei der Korr.: Nach Abschluß der Arbeit (die Arbeit wurde im Dezember 1924 bei der Fakultät eingereicht) erschien eine Arbeit von Hoyt (Phys. Rev. Februar 1925), in der der Verfasser von der gleichen Idee ausgehend nach anderer Methode Fourierkoeffizienten derartiger Elektronenbahnen berechnet. Folgerungen aus diesen Rechnungen sind in der Arbeit von Hoyt noch nicht gezogen.

[2]) Siehe Thomas, l. c. ($T$ ist bis auf einen unwesentlichen Faktor gleich der Zeit).

$T_m$ ist durch das entsprechende Integral von $R_{min}$ bis $R_{max}$ definiert. $\mathfrak{W}$ ist der normierte Term, also gleich dem spektroskopischen Term dividiert durch die Rydbergkonstante. Ganz analog haben wir für die schematisierte Bewegung zu schreiben:

$$\bar{w} = \frac{\bar{T}}{2\bar{T}_m}, \quad \bar{T} = \frac{1}{\sqrt{2}} \int_{\bar{R}_{min}}^{R} \frac{R\,dR}{\sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}}{2} R^2}} \text{ [1]}.$$

Die zweite Gleichung gibt natürlich nichts anderes, als den zeitlichen Ablauf in einer Keplerellipse. $\bar{R}_{min}$ ist der Minimalwert von $R$, der erreicht würde, wenn man sich die Keplerellipse im störungsfreien Feld in das Störungsfeld hinein fortgesetzt denkt. Durch Integration erhält man

$$\bar{T}_m = \frac{\pi}{\sqrt{\mathfrak{W}^3}}$$

und weiter

$$\bar{w} = -\frac{1}{2\pi} \sqrt{2R\mathfrak{W} - k^2\mathfrak{W} - \mathfrak{W}^2 R^2} + \frac{1}{2\pi} \arcsin \frac{\mathfrak{W} \cdot R - 1}{\sqrt{1 - k^2\mathfrak{W}}} + \frac{1}{4}.$$

Statt $R$ führt man zweckmäßigerweise eine neue Variable ein:

$$\alpha = \frac{R}{R_{max}}.$$

Da

$$\mathfrak{W} \cdot R_{max} = 1 + \sqrt{1 - k^2\mathfrak{W}},$$

so wird

$$\mathfrak{W} \cdot R = \alpha(1 + \sqrt{1 - k^2\mathfrak{W}}) = \alpha(\mathfrak{W})$$

und schließlich

$$\bar{w} = -\frac{1}{2\pi} \sqrt{2\alpha(\mathfrak{W}) - k^2\mathfrak{W} - \alpha^2(\mathfrak{W})^2} + \frac{1}{2\pi} \arcsin \frac{\alpha(\mathfrak{W}) - 1}{(\mathfrak{W}) - 1} + \frac{1}{4}.$$

Dieser Gleichung ist nun die entsprechende Beziehung $w = w(\alpha)$ [2] für die richtige Zentralfeldbewegung gegenüberzustellen, wenn man untersuchen will, inwieweit sich beide Funktionen unterscheiden. Dazu ist ein näheres Eingehen auf den zeitlichen Ablauf beider Bewegungen nötig. Zur Zeit $t = 0$ ist $\Phi = 0$ und $R = R_{min}$ bzw. $\bar{R}_{min}$. Die schematisierte Bewegung beginnt mit einer unendlich schnellen Drehung von

[1] Wir wollen im folgenden die Größen, die sich auf die schematisierte Bewegung beziehen, durch Überstreichen von den Größen der wirklichen Bewegung unterscheiden. Der Index in $w_1$ soll von nun an fortgelassen werden.

[2] Man kann natürlich auch für die wirkliche Bewegung $\alpha = \frac{R}{R_{max}}$ definieren und dann $w = w(\alpha)$ berechnen.

$R = \overline{R}_{\min}$ um den Winkel $\Phi_m - \pi$ und läuft dann als Keplerellipse weiter. An der Grenze des Störungsfeldes mündet die schematisierte Bahn in die Bahn der ursprünglichen Bewegung ein. Von diesem Punkt an werden beide Bewegungen zeitlich in gleicher Weise ablaufen. werden aber im allgemeinen um eine konstante Zeitdifferenz $\Delta T$ gegeneinander verschoben sein, weil wirkliche und schematisierte Bewegung verschiedene Zeiten brauchen, um die Bahn vom Anfangspunkt bis zum Rand des Störungsfeldes zu durchlaufen. Für den Teil der Bahn. der im störungsfreien Felde verläuft, ist $\Delta T$ konstant. Schon Überlegungen allgemeiner Art zeigen, daß $\Delta T$ auf jeden Fall sehr klein ist gegen $T_m$ und im wesentlichen nur von der Azimutalquantenzahl abhängen kann. In die Beziehungen zwischen $w$ und $\alpha$ geht diese Differenz zwischen beiden Bewegungen nur insofern ein. als sie das Verhältnis $\frac{T}{2T_m}$ ändert. Der Unterschied zwischen $w_1$ und $\overline{w}$ für gleiche Werte von $\alpha$ ist also nur im ersten Teil der Halbperiode von Bedeutung und dort etwa gleich $\frac{\Delta T}{2T_m}$ zu setzen. Wie groß $\frac{\Delta T}{2T_m}$ ist, läßt sich aus der Ritzschen Konstanten der betreffenden Serie abschätzen; wenn nämlich $n^*$ die effektive Quantenzahl ist und $q$ der Quantendefekt, so wird

$$\frac{2\pi}{T_m} = \omega_1^* = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial n} = \frac{2}{n^{*3}}\left(1 - \frac{\partial q}{\partial n}\right),$$

$$\frac{2\pi}{\overline{T}_m} = \overline{\omega}_1^* = -\frac{\partial \mathfrak{W}}{\partial n^*} = \frac{2}{n^{*3}},$$

$$\Delta T = T_m - \overline{T}_m = \frac{\pi n^{*3}}{1 - \frac{\partial q}{\partial n}} - \pi n^{*3} = -\pi n^{*3} \cdot \frac{\partial q}{\partial n},$$

$$\frac{\Delta T}{2T_m} = +\frac{\varrho \cdot \mathfrak{R} \cdot h}{n^{*3}}.$$

$\varrho$ ist die Ritzsche Konstante, $q$ und $\alpha$ sind dabei definiert durch die Gleichung

$$\mathfrak{W} = \frac{1}{(n-q)^2} = \frac{1}{(n + \alpha + \varrho \cdot \mathfrak{W} \cdot \mathfrak{R} \cdot h)^2}.$$

$\frac{\Delta T}{2T_m}$ hat also das gleiche Vorzeichen wie $\varrho$ und ist umgekehrt proportional mit der dritten Potenz der effektiven Quantenzahl; der Unterschied zwischen $w(\alpha)$ und $w(\alpha)$ läßt sich also stets numerisch abschätzen und wird jedenfalls sehr schnell kleiner, wenn man zu höheren Termen übergeht. Die Funktion $w(\alpha)$ nimmt besonders einfache Formen an,

wenn $k^3\mathfrak{W}$ so klein wird, daß es praktisch gleich 0 zu setzen ist. Wir haben dann

$$\overline{\underset{\lim \mathfrak{W}=0}{w(\alpha)}} = -\frac{1}{2\pi}\sqrt{4\alpha - 4\alpha^2} + \frac{1}{2\pi}\arcsin(2\alpha - 1) + \frac{1}{4}.$$

Die Annäherung der Funktion $w(\alpha)$ an diese Grenzfunktion läßt sich rechnerisch ermitteln und ist schon bei verhältnismäßig großen Werten von $\mathfrak{W}$ recht gut. Wir können nun durch Vermittlung von $\overline{w(\alpha)}$ $w(\alpha)$ und $\overline{\underset{\lim \mathfrak{W}=0}{w(\alpha)}}$ miteinander vergleichen. Es zeigt sich dabei, daß die Abweichungen zwischen $w(\alpha)$ und $\overline{\underset{\lim \mathfrak{W}=0}{w(\alpha)}}$ z. B. bei Na schon bei $k^3\mathfrak{W} = 0{,}24$ (entspricht etwa dem $5_2$- und $4_1$-Term) so klein werden, daß eine für

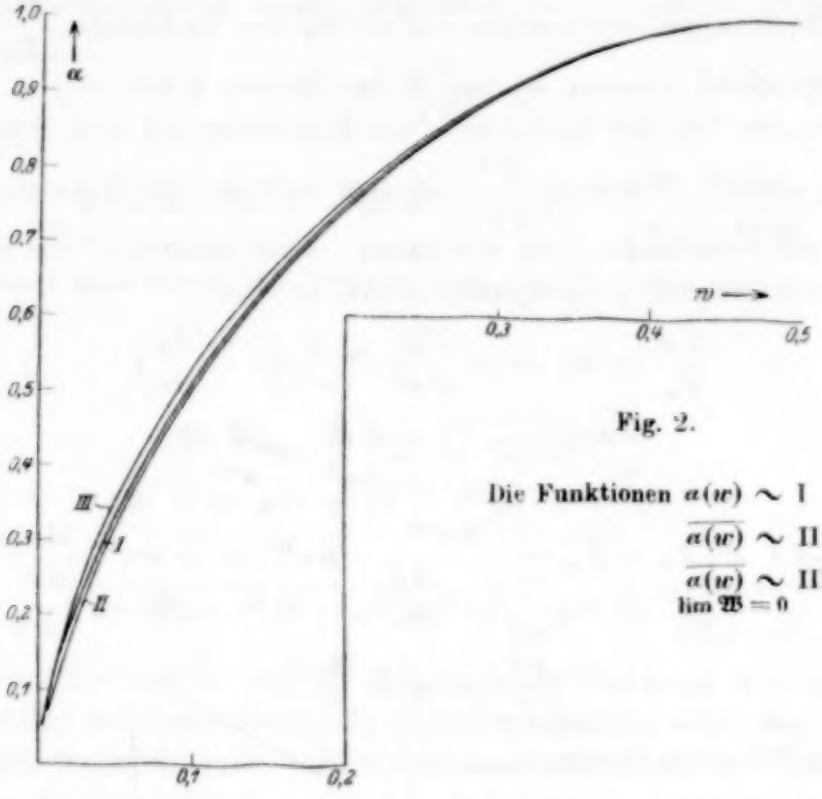



Fig. 2.

Die Funktionen $\alpha(w) \sim$ I

$\overline{\alpha(w)} \sim$ II

$\overline{\underset{\lim \mathfrak{W}=0}{\alpha(w)}} \sim$ III

unsere Zwecke vollkommen genügende Annäherung erreicht wird, wenn wir $w(\alpha)$ durch $\overline{\underset{\lim \mathfrak{W}=0}{w(\alpha)}}$ ersetzen. Dadurch wird die Rechnung außerordentlich vereinfacht.

In der Formel für die Fourierkoeffizienten tritt nicht die Funktion $w = w(\alpha)$, sondern die Inverse $\alpha = \alpha(w)$ auf. Zur Veranschaulichung vorstehender Überlegung mögen die drei Kurven der Fig. 2 dienen. Kurve I gibt $\alpha(w)$ für den $5_2$-Term bei Na, Kurve II die Annäherungs-

funktion $\alpha(w)$ und endlich Kurve III $\overline{\alpha(w)}$. Die Punkte der Kurve I liegen mit Ausnahme eines engen Bereichs um den Kern höher als die der Kurve II. Das ist eine allgemeine Eigenschaft aller Terme mit negativer Ritzkonstante, also aller $s$- und $p$-Tauchbahnen. Wir können ferner feststellen, daß die Kurve II auf der ganzen Ausdehnung ihres Verlaufs stets tiefer liegt, als Kurve III (mit Ausnahme allerdings einiger ganz tiefen Terme, die für diese Überlegungen nicht in Frage kommen). Für die Differenz zwischen $\alpha(w)$ und der Annäherungsfunktion $\overline{\alpha(w)}$ folgt daraus:

In allen Serien mit negativer Ritzkonstante wird eine für die quantitative Berechnung der Fourierkoeffizienten ausreichende Annäherung schon bei größerem Werte von $k^2\mathfrak{W}$ erreicht, als in Serien mit positiver Ritzkonstante. Unter die erste Kategorie fallen alle $s$- und $p$-Bahnen der Alkaliatome (mit Ausnahme der Li-Hauptserie), unter die zweite die $d$-Bahnen. Bei K und Rb sind die Ritzkonstanten der $d$-Terme besonders groß. Hier wird genügende Annäherung unserer Funktionen erst bei ziemlich hohen Termen erreicht. Es wird sich aber zeigen, daß die Übergangswahrscheinlichkeiten, die den $d$-Bahnen als Ausgangsbahnen zugeordnet sind, uns sowieso aus anderen Gründen verschlossen bleiben.

§ 4. Die Annäherung der Funktion $\Phi(w)$. Die Funktion $\Phi(w)$ erhält man auf dem Umweg über $\Phi = \Phi(R)$ aus der Funktion $w = w(R)$. $\Phi(R)$ ist definiert durch

$$\Phi(R) = \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R} \frac{dR}{R\sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}R^2}{2} + \mathfrak{Q}}}.$$

In der schematisierten Bewegung ist

$$\overline{\Phi(R)} = \Phi_m - \pi + \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R} \frac{dR}{R\sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}}{2}R^2}}.$$

Die Funktion $\overline{\Phi(R)}$ gleicht also dem Zusammenhang zwischen $\Phi$ und $R$ bei einer gewöhnlichen Keplerellipse, nur sind hier alle $\Phi$-Werte in Richtung wachsender $\Phi$ um $\Phi_m - \pi$ verschoben wegen der Unstetigkeit am Beginn der Periode. Außerhalb des Störungsfeldes wird sich $\Phi(R)$

und $\overline{\Phi(R)}$ weitgehend decken, weil die Kurvenformen ja beinahe die gleichen sind. Wir führen jetzt in $\overline{\Phi(R)}$ ebenfalls $\alpha$ ein und integrieren. Dann wird

$$\Phi(\alpha) = \Phi_m - \frac{\pi}{2} + \arcsin \frac{1 - \frac{k^2}{\alpha \cdot R_{\max}}}{\sqrt{1 - \mathfrak{W} k^2}}.$$

für jeden Wert von $\alpha$ nähert sich $\overline{\Phi(\alpha)}$ und damit auch, wie man leicht übersieht, $\Phi(\alpha)$ dem Grenzwert $\Phi_m$, wenn $k^2 \mathfrak{W}$ sehr klein wird. In der Grenze $\mathfrak{W} = 0$ ist somit $\Phi(\alpha) = \text{const} = \Phi_m$.

Unter Benutzung von $\alpha = \alpha(w)$ findet man $\overline{\Phi(w)}$, den Zusammenhang zwischen $\Phi$ und Zeit in der schematisierten Bewegung. Auch diese Funktion trägt den gleichen Charakter wie bei der Keplerellipse, ist aber ebenfalls um $\Phi_m - \pi$ in Richtung wachsender $\Phi$ verschoben. Wegen des Unterschiedes zwischen $\alpha(w)$ und $\overline{\alpha(w)}$ unterscheiden sich $\Phi(w)$ und $\overline{\Phi(w)}$ auch außerhalb des Störungsfeldes. Doch bleiben auch hier die Differenzen in kleinen Grenzen und streben schnell dem Werte 0 zu, wenn $k^2 \mathfrak{W}$ klein wird.

Wie bei der Funktion $\alpha(w)$ wollen wir auch hier $\overline{\Phi(w)}$ nicht durch $\Phi(w)$ ersetzen, sondern uns mit einer etwas schlechteren Näherung begnügen:

In erster Näherung führen wir statt $\overline{\Phi(w)}$

$$\Phi = \text{const} = \Phi_m$$

ein. Eine zahlenmäßig befriedigende Annäherung ist hierbei nur in ziemlich hohen Termen zu erwarten.

In zweiter Näherung werden wir daher den Verlauf von $\overline{\Phi(w)}$ durch eine Gerade ersetzen, die durch den Punkt $\Phi = \Phi_m$, $w = 0{,}5$ geht und sich im übrigen dem Verlauf der schwach geneigten Kurve im Mittel möglichst gut anschließt. Sie schneide die $\Phi$-Achse in $\Phi_0$. Die Funktion $\Phi(w)$ wird dann ersetzt durch

$$\Phi = \Phi_0 + 2(\Phi_m - \Phi_0) w.$$

Man überzeugt sich leicht, daß in der Formel für den Fourierkoeffizienten diese Substitution darauf herauskommt, daß $\Phi(w)$ durch $\Phi = \text{const} = \Phi_0$ ersetzt wird.

Fig. 3 zeigt den Verlauf von $\overline{\Phi(w)}$, die Geraden $\Phi = \text{const} = \Phi_m$ und $\Phi = \Phi_0 + 2(\Phi_m - \Phi_0) w$ für den $5_2$-Term bei Na. Der Verlauf von $\overline{\Phi(w)}$ ist bis auf die Größe der Unstetigkeit am Nullpunkt in keiner

Weise durch das Störungsfeld bestimmt und hängt nur noch von $k^2\mathfrak{W}$ [1]) ab. Demzufolge wird auch $\Phi_m - \Phi_0 = \Delta\Phi$ nur durch $k^2\mathfrak{W}$ bestimmt und läßt sich als Funktion von $k^2\mathfrak{W}$ ein für allemal festlegen [2]) (s. Fig. 4).

Die Größe von $\Phi_m$ vermittelt in unserer Annäherung die Wirkung des Störungsfeldes auf die Bewegung. Unsere Annäherungsmethode

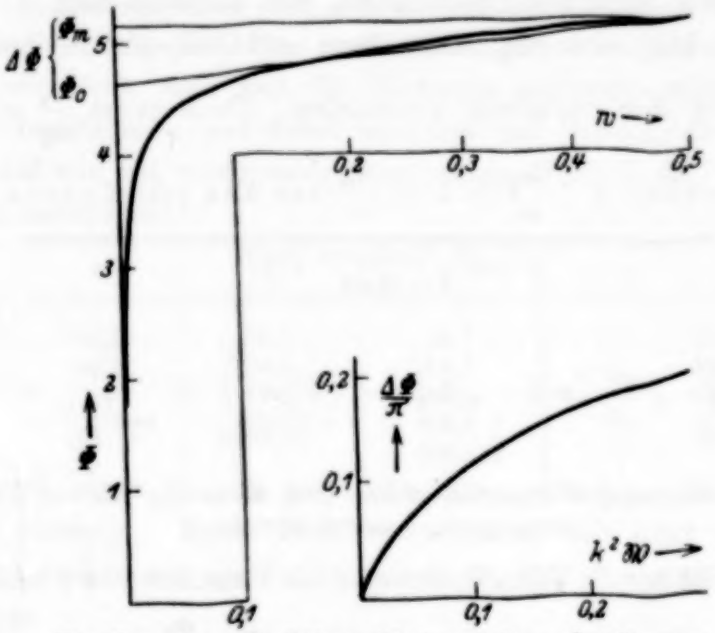



Fig. 3 a. Die Funktion $\Phi(w)$ und ihre Annäherung.

b. $\frac{\Delta\Phi}{\pi}$ als Funktion von $k^2\mathfrak{W}$.

wird erst dadurch fruchtbar, daß $\Phi_m$ in einem bestimmten Atom nur von $k$ abhängt, also für alle Terme gleicher Azimutalquantenzahl konstant bleibt.

Auf Grund der Definitionsgleichung von $\Phi_m$

$$\Phi_m = \frac{k}{\sqrt{2}} \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{dR}{R\sqrt{-\frac{k^2}{2} + R - \frac{\mathfrak{W}R^2}{2} + \Omega}}$$

läßt sich zeigen, daß sich $\Phi_m$ unabhängig von der Form des Störungsfeldes sehr rasch einem konstanten Wert nähern muß, wenn $\mathfrak{W}$ klein

[1]) Es sei hier darauf hingewiesen, daß die numerische Exzentrizität $\varepsilon$ der Keplerellipse im störungsfreien Raum mit $k^2\mathfrak{W}$ in einfachem Zusammenhang steht. Es ist $\varepsilon = \sqrt{1 - k^2\mathfrak{W}}$. Wir werden unten auf diesen Zusammenhang zurückkommen.

[2]) Es liegt natürlich in der Wahl des Wertes $\Phi_0$ eine gewisse Willkürlichkeit. Sie hält sich indessen in engen Grenzen.

wird. Die Konstanz des Quantendefekts auch für die tieferen Terme einer Serie spricht indessen dafür, daß $\Phi_m$ überhaupt von $\mathfrak{W}$ unabhängig ist. So findet auch Thomas schon für die $3_2$-Bahn nahezu den gleichen Wert als den, der sich für die $\infty_2$-Bahn ergeben würde. Wir haben darin fraglos eine spezifische Eigenschaft des Störungsfeldes zu erblicken. Für Na liegen Berechnungen von $\Phi_m$ für die $s$-, $p$- und $d$-Terme vor. Im übrigen läßt sich $\Phi_m$ oder, was auf das gleiche herauskommt, $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ direkt aus dem Spektrum erschließen. Denn es ist $\frac{\omega_2}{\omega_1} = -\frac{\partial q}{\partial k}$ [1]).

Tabelle 1. $\frac{\omega_2}{\omega_1} + 1 = \frac{\Phi_m}{\pi}$ aus den $q(k)$-Kurven.

| $k$ | 1 | 2 | 3 |
|---|---|---|---|
| Cs . . . . | 1,41 | 1,67 | 2,80 |
| Rb . . . . | 1,41 | 1,69 | 3,46 |
| K . . . . | 1,34 | 1,71 | — |
| Na . . . . | 1,33<br>(1,36) | (1,66) | (1,12) |

Die eingeklammerten Werte sind nicht den Kurven entnommen, sondern berechnet.

Fig. 4 gibt für die Alkalispektren $q$ als Funktion von $k$ und Tabelle 1 die aus diesen Kurven entnommenen Werte für $\frac{\omega_2}{\omega_1} + 1 = \frac{\Phi_m}{\pi}$. Wenn die Genauigkeit dieser Werte auch kaum genügen dürfte, um sie zur Grundlage exakter numerischer Berechnung zu machen, so zeigen sie uns doch mit Sicherheit einige typische Eigenarten. $\Phi_m$ hat für die $s$-Terme durch alle Alkali hindurch nahezu den gleichen Wert. Analoges gilt für die $p$-Terme von Na bis Cs. $\Phi_{m_p}$ ist wesentlich größer als $\Phi_{m_s}$. Noch viel größer wird $\Phi_{m_d}$ für Cs und Rb, während $\Phi_{m_d}$ für Na wesentlich kleiner ist als $\Phi_{m_p}$ und $\Phi_{m_s}$. Die $d$-Bahnen von Kalium sind offenbar ein Übergangstypus. Obgleich der Quanteneffekt hier klein ist und die $d$-Bahnen keine Tauchbahnen sind, haben wir hier,

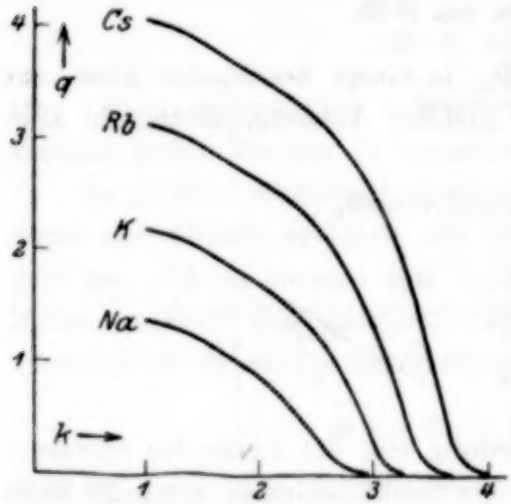



Fig. 4. Quantendefekt $q$ als Funktion der Azimutalquantenzahl $k$.

[1]) Siehe Thomas, l. c.

wie aus der Kurve sicher zu entnehmen ist, mit beträchtlichen Werten von $\Phi_m$ zu rechnen.

§ 5. Die Annäherung der Fourierkoeffizienten. Wir haben in den beiden letzten Paragraphen die Möglichkeiten, die sich für eine rationelle Annäherung der Funktionen $R(w)$ und $\Phi(w)$ bieten, eingehend diskutiert. Unser nächstes Ziel, einen gewissen Überblick über die Verteilung der Fourierkoeffizienten im Zentralfeldatom zu gewinnen, ist jetzt leicht zu erreichen, weil sich die Rechnung außerordentlich vereinfacht hat. Wir beschränken uns dabei zunächst auf Bahnen, für die $k^2\mathfrak{W}$ so klein ist, daß wir mit genügender Annäherung $\Phi(w) = \Phi_m$ setzen dürfen und setzen außerdem

$$R(w) = \overline{\underset{\lim \mathfrak{W} = 0}{\alpha(w)}} \cdot R_{\max},$$

dann wird

$$\overline{\mathfrak{C}_\tau} = \frac{\overline{C_\tau}}{2 R_{\max}} = \int_0^{1/2} \overline{\underset{\lim \mathfrak{W} = 0}{\alpha(\mathfrak{W})}} \cdot \cos\left[\Phi_m - 2\pi\left(\frac{\omega_2}{\omega_1} + \tau\right) w\right] dw.$$

Dies Integral hängt von $\mathfrak{W}$ gar nicht mehr, von $k$ nur insofern ab, als $\Phi_m$ von $k$ abhängt. Unser Problem reduziert sich jetzt auf die Aufgabe, $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$ zu diskutieren als Funktion von $\Phi_m$ und dem stets ganzzahligen Parameter $\tau$.

Statt $\frac{\omega_2}{\omega_1}$ führen wir $\Phi_m$ ein, $\frac{w_2}{w_1} = \frac{\Phi_m - \pi}{\pi}$. Somit wird

$$\overline{\mathfrak{C}_\tau} = \int_0^{1/2} \overline{\underset{\lim \mathfrak{W} = 0}{\alpha(w)}} \cdot \cos\left[\Phi_m - 2(\Phi_m - \pi + \pi\tau) w\right] dw.$$

Trägt man $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$ als Funktion von $\Phi_m$ auf und betrachtet $\tau$ als Kurvenparameter, so haben diese Kurven u. a. folgende einfache Eigenschaften:

1. Die Kurve mit dem Parameter $\tau$ liegt symmetrisch zu der Geraden $\Phi_m = \pi(1 - \tau)$.
2. Die Kurve mit dem Parameter $\tau + 1$ geht hervor aus der Kurve für $\tau$, indem man letztere in der $\Phi_m$-Achse um die Strecke $-\pi$ parallel mit sich verschiebt und dann an der $\Phi_m$-Achse spiegelt.

Man braucht also nur für einen Parameter $\tau$ die Werte $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$ für alle $\Phi_m \gtrless \pi(1 - \tau)$ zu kennen, um die ganze Kurvenschar zeichnen zu können. Diese Werte müssen berechnet werden. Tabelle 2 gibt die $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$-Werte für $\tau = 0$ und $\Phi_m$ von $\pi$ bis $7\pi$.

Fig. 5 zeigt derartige $\mathfrak{C}_\tau$-Kurven für verschiedene Parameter $\tau$, die mit Hilfe dieser Werte gezeichnet sind. Etwaige kleine Unsicherheiten

bei der Interpolation lassen sich leicht durch nähere Betrachtung des Integrals und Berechnung einiger Zwischenpunkte beseitigen.

Tabelle 2.

Die $\mathfrak{C}_\tau$-Werte für $\lim \mathfrak{W} = 0$ und $\tau = 0$ als Funktion von $\frac{w_2}{w_1}$.

| $\Phi_m$ | $\pi$ | $1{,}5\,\pi$ | $+2\,\pi$ | $+2{,}5\,\pi$ | $+3{,}0\,\pi$ | $+3{,}5\,\pi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{C}_\tau$ | $-0{,}3758$ | $-0{,}2619$ | $-0{,}0828$ | $+0{,}0349$ | $+0{,}0273$ | $-0{,}0143$ |

| $\Phi_m$ | $+4{,}0\,\pi$ | $+4{,}5\,\pi$ | $+5{,}0\,\pi$ | $+5{,}5\,\pi$ | $+6{,}0\,\pi$ | $+6{,}5\,\pi$ | $+7\,\pi$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\mathfrak{C}_\tau$ | $-0{,}0143$ | $+0{,}0085$ | $+0{,}0091$ | $-0{,}0054$ | $-0{,}0059$ | $+0{,}0041$ | $+0{,}0044$ |

Ist nun die Einwirkung des zentralen Störungsfeldes auf eine Bahn mit den Quantenzahlen $n$ und $k$ in Gestalt von $\Phi_m$ gegeben, so schneidet jedenfalls für kleine $k^2\mathfrak{W}$, also große $n$ (Grenzfall $n = \infty$) eine zur $\mathfrak{C}_\tau$-Achse im Abstand von $\Phi_m$ gezogene Parallele $P_{\infty_k}$ die zu dieser Bahn gehörenden $\mathfrak{C}_\tau$ als Ordinaten aus der Kurvenschar heraus.

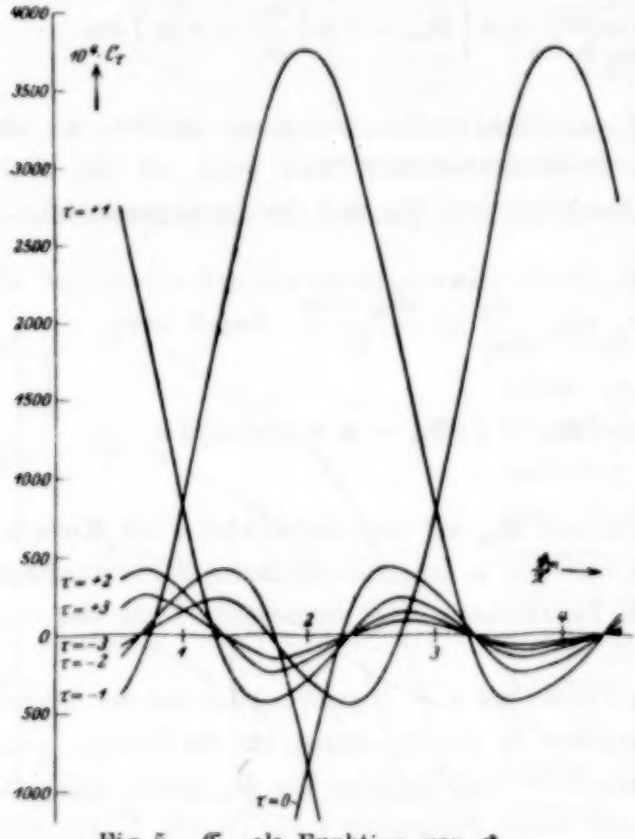



Fig. 5. $\mathfrak{C}_\tau$ als Funktion von $\Phi_m$.

Wir mußten wegen $\Phi = \Phi_m$ an der Voraussetzung sehr kleiner $k^2\mathfrak{W}$ festhalten. Sehr viel weiter führt die Annäherung zweiter Ordnung. Sie äußert sich in dieser graphischen Darstellung lediglich dadurch, daß für größere $k^2\mathfrak{W}$ die entsprechenden Geraden $P n_k$ um das Stück $\Delta\Phi$ in Richtung kleinerer $\Phi_m$ verschoben sind. Fig. 6 zeigt einen Ausschnitt aus der Fig. 5 mit den Geraden $P n_k$ für verschiedene Na-Serien. Die Geraden $P n_k$, die zu je einer Azimutalquantenzahl gehören, liegen zusammen in engen, ganz voneinander getrennten Bereichen (in der Figur schraffiert). Man erhält so ein anschauliches Bild von der

Verteilung der Fourierkoeffizienten und der Verschiebung dieser Verteilung von Serie zu Serie. Es sei hier darauf hingewiesen, daß alle für diese graphische Darstellung benutzten Größen entweder dem Spektrum direkt zu entnehmen sind (z. B. $R_{max}$, $\Phi_{max}$) oder ohne Voraussetzung über den speziellen Bau des Atoms mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden können (z. B. $\Delta\Phi$ als Funktion von $k^2\mathfrak{W}$). Vorausgesetzt wird ledig-

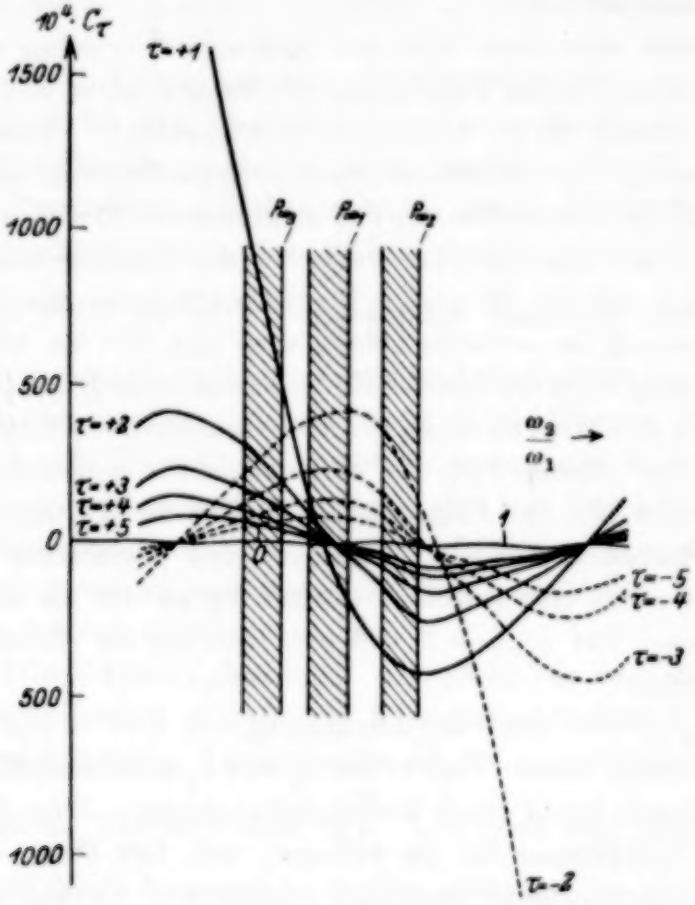



Fig. 6. Die Lage der $\mathfrak{C}_\tau$ für die Na-Bahnen im Kurvensystem der Fig. 5.

lich, daß das Leuchtelektron sich annähernd wie in einem Fuesschen Zentralfeld bewegt und daß die Vereinfachungen, die in die Rechnung eingeführt wurden, noch zulässig sind (darüber siehe § 6).

Zu beachten ist ferner, daß diese Darstellung der Fourierkoeffizienten sich keineswegs auf die Quantenbahnen beschränkt, sondern alle mechanisch möglichen Bahnen mit einbezieht. Die Gesamtheit aller mechanisch möglichen Bahnen erhalten wir, wenn wir $n \cdot h$ und $k \cdot h$ in ihrer Eigenschaft als Phasenintegrale kontinuierlich variieren lassen. Auch für diese Bahnen geben die $q\,k$-Kurven in Fig. 4 $\Phi_m$, läßt sich $R_{max}$ aus $k$ und $n$

berechnen und so kann man auch für diese Bahnen die $C_\tau$ mit Hilfe des Kurvensystems in Fig. 5 finden. Es ist ein wesentlicher Vorteil dieser Kurvendarstellung, daß sie gestattet, den Gang der Fourierkoeffizienten auf den Zwischenbahnen zu überblicken.

§ 6. Der Grad der Annäherung. Nach der eingehenden Diskussion in den §§ 3 und 4 ist es leicht, die Grenzen festzulegen, bis zu denen unsere Darstellung ihren Sinn behält. Allgemein ist zunächst folgendes festzustellen:

Innerhalb einer Serie wird der Unterschied zwischen den richtigen und den schematisierten Funktionen mit abnehmendem $\mathfrak{W}$ rasch kleiner, um für die Grenze $\mathfrak{W} = 0$ völlig zu verschwinden[1]). Demzufolge wird die Annäherung der schematisierten Fourierkoeffizienten an die wahren Werte der $\mathfrak{C}_\tau$ bei festgehaltenem $\tau$ und abnehmendem $\mathfrak{W}$ stets größer. Wenn wir auch — wie eine einfache Diskussion des Integrals zeigt — in den tiefen Termen nur für die großen Fourierkoeffizienten eine befriedigende Übereinstimmung zu erwarten haben, wird sich für die höheren Terme die Annäherung auch der kleinen Koeffizienten immer günstiger gestalten.

Da wir dem Kurvenschema für Na auch numerische Werte entnehmen, haben wir in diesem Fall die Grenzen etwas genauer abzustecken. Tabelle 3 gibt für eine Reihe von $\mathfrak{C}_\tau$-Werten der $4_2$- und $5_2$-Bahn den Vergleich zwischen exakter Berechnung und graphischer Darstellung. Für $4_2$ ergibt sich eine gute Übereinstimmung nur für die beiden größten Koeffizienten. Für $\tau = -2$ und $\tau = +1$ ist die Abweichung schon sehr beträglich.

Bei $5_2$ ist der Grad der Annäherung von $\tau = -3$ bis $\tau = +2$ schon wesentlich besser. Daß er bei $6_2$ und $7_2$ außerordentlich rasch zunimmt, läßt sich leicht durch Extrapolation zeigen. Sehr viel günstiger liegen die Verhältnisse für die $s$-Terme, weil hier $k^2\mathfrak{W}$ — die Größe, die den Annäherungsgrad wesentlich bestimmt — viermal so klein ist, wie bei den $p$-Termen etwa gleicher Effektivquantenzahl. Der gleiche Grad der Annäherung, der z. B. bei $6_1$ erreicht wird, wird bei den

[1]) Allgemeiner läßt sich dies folgendermaßen fassen: Die Annäherung deckt sich mit der wirklichen Bewegung, wenn $k^2\mathfrak{W} = 0$ ist, wenn also die numerische Exzentrizität $\varepsilon$ der Ellipse im störungsfreien Feld gleich 1 wird. Faßt man nun wieder die Gesamtheit aller mechanisch möglichen Bahnen ins Auge, so entspricht dem für endliches $\mathfrak{W}$ und $k = 0$ die Entartung der Ellipse in eine Gerade. Für endliches $k$ und $\mathfrak{W} = 0$ Entartung in eine Parabel. Es wird so direkt anschaulich, warum die gestreckten $s$-Bahnen sich der Näherung besser anpassen, als die $p$- und $d$-Bahnen, und Bahnen höherer Terme besser, als die der tieferen.

Tabelle 3. Vergleich zwischen $\mathfrak{C}_\tau$ und $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$

| | $\tau$ | $-3$ | $-2$ | $-1$ | $0$ | $+1$ | $+2$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $4_2$ | $\mathfrak{C}_\tau$ | $+0{,}0043$ | $+0{,}0210$ | $+0{,}2229$ | $-0{,}3115$ | $-0{,}0355$ | |
| | $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$ | $+0{,}0220$ | $+0{,}0450$ | $+0{,}2275$ | $-0{,}3175$ | $-0{,}0200$ | |
| | $\tau$ | $-3$ | $-2$ | $-1$ | $0$ | $+1$ | $+2$ |
| $5_2'$ | $\mathfrak{C}_\tau$ | $+0{,}0097$ | $+0{,}0288$ | $+0{,}2650$ | $-0{,}2914$ | $-0{,}0415$ | $-0{,}0117$ |
| | $\overline{\mathfrak{C}_\tau}$ | $+0{,}0170$ | $+0{,}0370$ | $+0{,}2725$ | $-0{,}2800$ | $-0{,}0340$ | $-0{,}0139$ |

$n_2$-Bahnen erst bei Termen erreicht, die wesentlich höher als der $5_2$-Term liegen. Wir dürfen also ohne Bedenken die zur Rechnung verwandten Fourierkoeffizienten der $n_1$-Bahnen, sowie die der $6_2$- und $7_2$-Bahnen der graphischen Darstellung entnehmen, zumal später in der Rechnung die hohen Fourierglieder der $7_1$- und $8_1$-Bahn nur eine untergeordnete Rolle spielen. Mit Hilfe der in § 3 abgeleiteten Beziehung zwischen $\frac{\Delta T}{2 T_m}$ und der Ritzkonstanten läßt sich zeigen, daß die Verhältnisse bei Kalium etwa die gleichen bleiben, daß bei Rb und Cs die Grenzen, bis zu denen unsere graphische Darstellung numerisch brauchbare Werte gibt, vielleicht um je einen Term nach oben rücken. Es muß jedoch betont werden, daß der allgemeine Habitus des Zusammenhangs zwischen $\Phi_m'$ und den $\mathfrak{C}_\tau$ auch nach unten hin noch wesentlich über diese Grenzen hinaus richtig durch unser Schema wiedergegeben wird.

§ 7. Die Zwischenbahnen. Ein Atom, das sich auf dem durch die Gesamtquantenzahl $n'$ und die Azimutalquantenzahl $k$ bestimmten Energiezustand befindet, kann spontan auf das energieärmere Niveau $n''$, $k \pm 1$ übergehen. Für den Faktor $A \overset{n'k}{\underset{n'', k\pm1}{\downarrow}}$, der nach Einstein[1]) die Wahrscheinlichkeit dieses Vorgangs beschreibt, gilt nach dem Korrespondenzprinzip folgende Gleichung:

$$A = \frac{32\,\pi^4\,e^2\,a_0^2}{3\,c^3\,h} \cdot \frac{1}{\nu} \cdot \overline{C_\tau^2\,\omega_\tau^4}.$$

$\overline{C_\tau^2\,\omega_\tau^4}$ erhält man durch geeignete Mittelbildung über alle Größen $C_\tau^2\,\omega_\tau^4$, die der Anfangsbahn, der Endbahn und den „Zwischenbahnen“ zugeordnet

[1]) Befinden sich zur Zeit $t$ $N$ Atome im Zustand $n'$, $k$, so werden in dem Zeitintervall zwischen $t$ und $t + dt$

$$A \overset{n'k}{\underset{n'', k\pm1}{\downarrow}} \cdot N \cdot dt$$

dieser $N$ Atome „spontan“ in den Zustand $n''$, $k \pm 1$ übergehen. Phys. ZS. **18**, 121. 1917.

sind. Dabei ist $\omega_\tau = \tau\,\omega_1 + \omega_2$ zu setzen, also gleich der $\tau$-ten Oberschwingung in der Fourierentwicklung der betreffenden Elektronenbahnen, und $C_\tau$ ist der jeweils dazugehörige Fourierkoeffizient. Im Sinne des Korrespondenzprinzips ist $|\tau| = |n'' - n'|$ zu setzen, und zwar positiv zu nehmen, wenn $\tau$ und $k$ sich gleichsinnig, negativ, wenn sie sich gegensinnig ändern.

Die Gesamtheit der „Zwischenbahnen" ist die Kette mechanisch möglicher, jedoch quantenmäßig nicht zugelassener Bahnen, die man erhält, wenn man $n'$ stetig in $n''$, $k$ stetig in $k \pm 1$ übergehen läßt.

Die Schwierigkeit bei der korrespondenzmäßigen Behandlung derartiger Probleme liegt vor allem in der Art der Mittelbildung, für die das Korrespondenzprinzip nähere Anhaltspunkte nicht gibt. Wir wollen uns im folgenden mit dem einfachen arithmetischen Mittel der Größen $C_\tau^2\,\omega_\tau^4$ für End- und Anfangsbahn begnügen. Man hat jedoch nur dann Aussicht, auf diesem Wege einigermaßen richtige Werte zu bekommen, wenn sich die Größen $C_\tau^2\,\omega_\tau^4$ auf den Zwischenbahnen annähernd monoton ändern. Denn nur dann darf man behaupten, daß durch dies einfache Verfahren der Charakter der Zwischenbahnen gemäß dem Korrespondenzprinzip genügend berücksichtigt wird. Durch eine Diskussion der Zwischenbahnen sind daher von vornherein alle Fälle auszuscheiden, in denen diese Bedingung sicher nicht erfüllt ist.

Die Fourierkoeffizienten $C_\tau$ wurden dargestellt als $2\,R_{\max} \cdot \mathfrak{C}_\tau$. $R_{\max}$ ändert sich auf den Zwischenbahnen bei jedem Übergang monoton. Welche Werte dagegen die $\mathfrak{C}_\tau$, die nur Funktionen von $\Phi_m$ sind, auf den Zwischenbahnen durchlaufen, hängt wieder ganz davon ab, wie sich $\Phi_m$ selbst auf eben diesen Zwischenbahnen ändert. Nun ist $\Phi_m$ bei jeder mechanisch möglichen Bahn im wesentlichen schon durch die Azimutalquantenzahl $k$ bestimmt; somit wird also der Gang der $\Phi_m$ und damit auch der Gang der $\mathfrak{C}_\tau$ auf den Zwischenbahnen im wesentlichen durch den Gang der $k$ von der Anfangs- zur Endbahn bestimmt. Ganz analoge Überlegungen gelten für

$$\omega_\tau = \tau\,\omega_1 + \omega_2 = \frac{2}{n^{*3}}\left(\tau + \frac{\Phi_m}{\pi} - 1\right).$$

Wie sich $\Phi_m$ bei einem bestimmten Alkali mit $k$ ändert, läßt sich im wesentlichen aus den $q\,(k)$-Kurven [1]) (Fig. 4) ersehen. Bei allen Alkali

[1]) Das Spektrum gibt nur die Kurvenpunkte für ganzzahlige Werte von $k$; aus dem Zentralfeld würde sich die Kurve Punkt für Punkt berechnen lassen. Die aus den Termen interpolierten Kurven müssen mit den berechneten natürlich übereinstimmen.

steigt $\Phi_m/\pi$ beim Übergang von einer $s$-Bahn auf eine $p$-Bahn ganz monoton von etwa 1,36 bis 1,66. Ein Blick auf die $\mathfrak{C}_\tau$-Kurven (Fig. 6) zeigt, daß auch die Quadrate der Fourierkoeffizienten in diesem Intervall sich annähernd gleichmäßig ändern. Analoges gilt von $\omega_\tau$. Wir dürfen also erwarten, daß das einfache arithmetische Mittel zwischen Anfangs- und Endbahn uns bei Übergängen vom Typus $s \to p$ und $p \to s$ bis zu einem gewissen Grad andere Mittelungsmethoden ersetzen kann.

Ganz anders liegen die Dinge z. B. beim Übergang zwischen einer $p$- und $d$-Bahn bei Na. Fig. 7 gibt für Na $\Phi_m/\pi$ als Funktion von $k$. Die Kurve ist aus dem Fuesschen Zentralfeld berechnet und zeigt zwischen $k = 2$ und $k = 3$ ein stark ausgeprägtes Maximum. Die entsprechenden Kurven für die anderen Alkali zeigen analogen Charakter, doch liegt bei Rb und Cs das Maximum zwischen $k = 3$ und $k = 4$[1]). Diese Maximalstellen scheiden den Bereich der Tauchbahnen von den Außenbahnen. Betrachten wir die Zwischenbahnen, so hat der Übergang von einer Tauchbahn zu einer Außenbahn und umgekehrt stets über dieses Maximum zu erfolgen. $\Phi_m$ nimmt also bei einem solchen Übergang auf den Zwischenbahnen sehr viel größere Werte an als in der Anfangs- und der Endbahn. Fig. 5 zeigt, daß dabei $\mathfrak{C}_\tau$ auf den Zwischenbahnen in sehr komplizierter Weise variiert wird. Ebenso nimmt $\omega_\tau$ Werte an, die zu den Anfangs- und Endwerten in keiner einfachen Beziehung stehen. Es besteht also keine Aussicht, daß beim Übergang zwischen Tauch- und Außenbahnen das einfache arithmetische Mittel aus Anfangs- und Endbahn eine Mittelung über alle Zwischenbahnen irgendwie ersetzen kann. Ganz ähnlich liegen die Dinge aber auch bei Übergängen $d \rightleftarrows p$ in Rb- und Cs-Atomen und vermutlich auch bei Kalium $d \rightleftarrows f$. Obgleich Anfangs- und Endbahn von gleichem Typus sind, differieren sie in den $\Phi_m$ so stark, daß auch hier von einer einfachen Änderung der $\mathfrak{C}_\tau$ auf den Zwischenbahnen nicht mehr die Rede sein kann. Wir werden uns daher bei der Berechnung der Übergangswahrscheinlichkeiten $A$ auf Übergänge vom Typus $s \rightleftarrows p$ beschränken müssen.

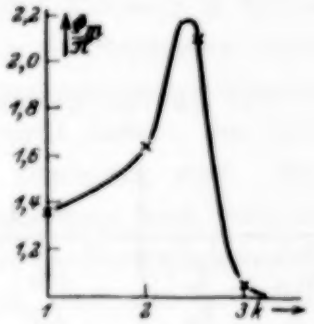



Fig. 7.
$\Phi_m$ als Funktion von $k$.

[1]) Bei Cs wird übrigens — ein Hinweis, den ich Herrn Fues verdanke — dies Maximum sicher unendlich, wahrscheinlich auch bei Rb. Wir haben es dann an der Unendlichkeitsstelle mit einer Limitationsbewegung zu tun.

Im folgenden wird übrigens nicht $A$ selbst berechnet, sondern die sogenannte normierte Übergangswahrscheinlichkeit $A^*$.

Es ist

$$A = \frac{32\,\pi^4\,e^2\,a_0^2}{3\,c^3\,h} \cdot A^* = 1{,}34 \cdot 10^9 \cdot A^*.$$

§ 8. Die numerischen Resultate. Da sich die für ein bestimmtes Alkali errechneten Resultate auf Grund der eingehenden Diskussion der Zentralfeldbewegung bis zu einem gewissen Grade auf die anderen Alkali übertragen lassen, wurden genaue numerische Rechnungen nur für Natrium durchgeführt, für das Thomas schon einzelne Bahnen und Übergangswahrscheinlichkeiten berechnet hat. Tabelle 4 und 5 geben die Resultate dieser Rechnungen. Tabelle 4 enthält die Größen $A^*$ für Übergänge vom Typus $n\,s \to m\,p\,(n > m)$, Tabelle 5 die gleichen Größen für die Übergänge $m\,p \to n\,s\,(m \geqq n)$.

Tabelle 4.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $A^* \cdot 10^4$ für die Übergänge $n\,s \to m\,p\,(n > m)$.

| | | $n\,s \to$ $8_1$ | $7_1$ | $6_1$ | $5_1$ | $4_1$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $m\,p$ ↓ | $7_2$ | 0,8 | | | | |
| | $6_2$ | 1,0 | 1,6 | | | |
| | $5_2$ | 1,1 | 1,9 | 3,7 | | |
| | $4_2$ | 8,5 | 1,3 | 4,2 | 11,4 | |
| | $3_2$ | 17,1 | 20,4 | 1,8 | 7,9 | 37 |

Tabelle 5.

Die Übergangswahrscheinlichkeiten $A^* \cdot 10^4$ für die Übergänge $m\,p \to n\,s\,(m \geqq n)$.

| | | $m\,p \to$ $5_2$ | $4_2$ | $3_2$ |
|---|---|---|---|---|
| $n\,s$ ↓ | $5_1$ | 19 | | |
| | $4_1$ | 3,1 | 72 | |
| | $3_1$ | 27 | 18 | 610 |

Die rein rechnerischen Fehler, die durch die Benutzung des Annäherungsverfahrens bei der Berechnung der Fourierkoeffizienten in die Resultate eingehen, sind schon oben diskutiert und für die Resultate sicher unwesentlich. Wesentlich dagegen ist die Frage, inwieweit die theoretischen Voraussetzungen, die der Rechnung zugrunde liegen —

Zentralfeldmodell einerseits und andererseits die Form, in der das Korrespondenzprinzip angewandt wurde —, ihre Berechtigung haben.

Thomas, der diese Frage ebenfalls eingehend untersuchte, weist darauf hin, daß die Rechnung für die $3_1$- und $3_2$-Bahn, die noch zum großen Teil im „zentralen Störungsfeld" verlaufen, nur für $\omega_2/\omega_1$ Übereinstimmung mit den spektroskopischen Daten ergibt, daß dagegen die Einzelwerte $\omega_2$ und $\omega_1$ gegenüber den spektroskopischen Messungen erhebliche Abweichungen zeigen. Die Funktion $\Omega$ stellt also jedenfalls diese unteren Bahnen nicht ganz richtig dar. Die Fehler gehen in die Integrale für die Fourierkoeffizienten durch Änderung der Funktion $R(w)$ ein. Sie wiegen um so schwerer, je kleiner die Fourierkoeffizienten sind. Die Fourierkoeffizienten höherer Laufzahl sind daher auf den unteren Bahnen von vornherein als unsicher zu betrachten. Für die $4_2$- und $5_2$-Bahn dagegen ergibt die Rechnung auch für $\omega_2$ und $\omega_1$ richtige Einzelwerte. Wir dürfen daher annehmen, daß der zeitliche Ablauf in diesen Bahnen durch unser Modell im wesentlichen richtig wiedergegeben wird. In noch höherem Maße gilt das natürlich bei Bahnen mit noch kleineren Termen, da hier Fehler von $\Omega$, soweit sie $\omega_2/\omega_1$ nicht ändern, von sehr geringem Einfluß auf den zeitlichen Ablauf der Bewegung sind. Für diese Bahnen kleinerer Terme hat also die Berechnung auch höherer Fourierkoeffizienten physikalisch noch Sinn. Soweit das Zentralfeldmodell als Grundlage für die Rechnung in Frage kommt, sind also jedenfalls diejenigen $A^*$, die den größten Fourierkoeffizienten, also den kleinsten $|\Delta n|$ zugeordnet sind, als die sichersten zu betrachten[1]). Diese Werte stehen in den Tabellen auf der Diagonalreihe. Je weiter man sich auf der Tabelle von dieser Diagonalen nach links entfernt, desto größer können die Fehler in den Fourierkoeffizienten werden.

Vollkommen analog liegen die Dinge bei der Bewertung der Resultate vom Standpunkt des Korrespondenzprinzips aus, auch da sind Werte mit kleinstem $\Delta n$ als die sichersten zu betrachten. Weil bei ihnen sowohl $C_\tau$ als auch $\omega_\tau$ in Anfangs- und Endbahn sich nicht sehr voneinander unterscheiden, verliert die Unbestimmtheit des Mittelungsverfahrens an Bedeutung. Anwendung des Korrespondenzprinzips hat in solchen Fällen bisher stets brauchbare quantitative Resultate gegeben. Dagegen fehlen Erfahrungen darüber, inwieweit Anwendung des Korrespondenzprinzips auch bei größerem $\Delta n$ noch quantitativ richtige Resultate liefert, einstweilen gänzlich. Insbesondere bleibt unsicher, ob die benutzte

[1]) Der Fehler der $C_\tau$ übersteigt hier kaum einige Prozente.

Mittelungsmethode zu richtigen Werten führen kann. Also auch von diesem Standpunkt aus werden die Werte der Tabellen um so unsicherer, je näher sie der linken unteren Ecke (größtes $|\Delta n|$!) stehen.

Weitere Anhaltspunkte, inwieweit die wirklichen Verhältnisse durch die errechneten Resultate wiedergegeben werden, lassen sich auf anderem Wege gewinnen. Soweit bisher Serien in Absorption beobachtet wurden, nimmt die bei gleicher auffallender Intensität und unter sonst gleichen Umständen in den einzelnen Linien absorbierte Energie mit steigender Gliednummer ab, und zwar bei höheren Quantenzahlen langsamer als am Anfang der Serie. Nun sind aber die unter den angegebenen Bedingungen in den einzelnen Linien absorbierten Energien proportional zu $A^*/\nu^2$. Den Linien einer Serie entsprechen in den Tabellen die Horizontalreihen (gleiches Endniveau bei der Emission!). Wir werden also erwarten, daß die $A^*/\nu^2$ in den Horizontalreihen der Tabellen in der oben bezeichneten Weise abnehmen. Auch wenn die betreffenden Serien noch nicht in Absorption beobachtet wurden, wird man Werte, die stark aus diesem Gang herausspringen, mit großer Wahrscheinlichkeit als falsch ansprechen. Ein Vergleich mit den Tabellen zeigt, daß die $A^*$ in den Horizontalreihen tatsächlich im allgemeinen den geforderten Gang zeigen und nur die $A^*$, die zu den größten Quantensprüngen gehören (in den Tabellen durch eine punktierte Linie abgegrenzt!), völlig herausfallen. Der Umstand, daß das auch gerade die Werte sind, die aus theoretischen Gründen von vornherein als unsicher bezeichnet werden mußten, macht es vollends wahrscheinlich, daß diese Werte falsch sind, daß aber im übrigen unsere Rechnung die Verhältnisse im wesentlichen richtig wiedergibt. Sehr viel mehr Wahrscheinlichkeit als die als falsch angesprochenen errechneten $A_2^*$-Werte für die Übergänge $8_1 \rightarrow 4_2$, $8_1 \rightarrow 3_2$ und $7_1 \rightarrow 3_2$ haben jedenfalls Werte, die aus dem Gang der übrigen Werte in der gleichen Horizontalreihe extrapoliert werden. Wir kommen dann in diesen drei Fällen auf Werte für $A^*$, die um 1 herum liegen. Thomas hat die Übergangswahrscheinlichkeiten in den drei ersten Gliedern der Hauptserie (Tabelle 5 unterste Reihe) berechnet und zeigt, daß die Unstimmigkeit verschwindet, wenn man andere Mittelungsmethoden anwendet. Die Frage, ob diesem Umstand physikalische Bedeutung beizulegen ist, läßt Thomas unentschieden, weil die möglichen Fehler beim dritten Fourierkoeffizienten der $3_1$-Bahn zu groß werden. Der Umstand, daß entsprechende Rechnungen für die Werte der Tabelle 4 nicht zum Ziel führten, legt es nahe, diese Frage zu verneinen.

Die Werte $A^*$ in den Vertikalreihen der Tabellen gehören je einem Ausgangsterm an. Sie sind in allen Fällen von gleicher Größenordnung, wenn man für die $8_1$- und $7_1$-Reihe die extrapolierten Werte heranzieht. Dieser Umstand kann wichtig werden, wenn man von der meßbaren Intensitätsverteilung eines Spektrums auf Anregungsverhältnisse schließen will. Da diese Dinge von einem etwas allgemeineren Standpunkt in einer demnächst erscheinenden Mitteilung untersucht werden sollen, so genüge hier dieser kurze Hinweis.

Die Summe aller $A$, die einem Ausgangsterm zugeordnet sind, bestimmt die Wahrscheinlichkeit, daß überhaupt ein Übergang aus dem betreffenden Ausgangszustand stattfindet, und der reziproke Wert $\Theta$ dieser Summe läßt sich als mittlere Lebensdauer des betreffenden Bohrschen Energiezustandes deuten. Die Tabellen 4 und 5 gestatten es, für eine Reihe von Termen $\Theta$ zu berechnen. Tabelle 6 gibt die normierte Lebensdauer $\Theta^* = \frac{1}{A^*} = \Theta \cdot 7{,}54 \cdot 10^{-10}$.

Tabelle 6.

Die normierte mittlere Lebensdauer $\Theta^*$.

| | $4_1$ | $5_1$ | $6_1$ | $7_1$ | $8_1$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Theta^*$ . . . | 270 | 520 | 1150 | 1660 | 2000 |
| | $3_2$ | $4_2$ | $5_2$ | | |
| $\Theta^*$ . . . | 16 | [111] | [200] | | |

Bei den $\Theta^*$-Werten für $4_2$ und $5_2$ sind die Übergänge auf $3_3$ bzw. $3_3$ und $4_3$ nicht mit berücksichtigt. Sie sind daher sicher zu hoch. Aus den Messungen von Paschen läßt sich jedoch abschätzen, daß sich $A_{4_2 \to 4_1}$ zu $A_{4_2 \to 3_3}$ etwa verhält wie 20 : 12[1]). Daraus berechnet sich für $\Theta^*_{4_2}$ etwa 70 statt 111. Für $5_2$ fehlen die Unterlagen zu einer ähnlichen Schätzung. Doch wird $\Theta^*_{5_2}$ immer noch größer sein als $\Theta^*_{4_2}$, wenn die Größen $A$ für die Übergänge nach den $d$-Termen auch nur von annähernd gleicher Größe sind, wie für die Übergänge zu den $s$-Termen. Charakteristisch für $\Theta^*$ ist also sowohl in der Reihe der $s$-Terme als in der Reihe der $p$-Terme ein zunächst schnelles, dann langsameres Anwachsen. Charakteristisch ist ferner, daß die $p$-Terme eine wesentlich kleinere mittlere Lebensdauer haben, als die $s$-Terme gleicher Effektivquantenzahl. Daß dies Resultat nicht der größeren Zahl der Zerfalls-

[1]) H. Bartels, ZS. f. Phys. **20**, 408, 1924. Einem Versehen zufolge fehlen dort an der Fig. 2 die Unterschriften. Die Termschemata beziehen sich von links nach rechts auf Na, K, Rb und Cs.

möglichkeiten zuzuschreiben ist, zeigen deutlich die beiden $\Theta^*$-Werte, die ohne Berücksichtigung der $d$-Übergänge berechnet sind.

Alle diese Daten gelten zunächst nur für Natrium, lassen sich jedoch leicht auf K, Rb und Cs erweitern. Wenn wir nämlich an Stelle der Na-Terme die Terme der anderen Alkali setzen, die gleiche Effektivquantenzahlen haben, so bleibt sowohl $\tau = \Delta n$ für die entsprechenden Übergänge gleich als auch im wesentlichen die Bahnform. Denn $\Phi_m$ ist einerseits für die $s$-Bahnen, andererseits für die $p$-Bahnen bei allen Alkali annähernd gleich und im übrigen wird die Bahnform im wesentlichen durch die Effektivquantenzahl bestimmt. Wir dürfen also jedenfalls erwarten, daß das System der Übergangswahrscheinlichkeiten, soweit es sich um Übergänge $p \to s$ und $s \to p$ handelt, in großen Zügen bei allen Alkali das gleiche bleibt. Es werden also auch bei K, Rb und Cs die Übergangswahrscheinlichkeiten, die zu einem Ausgangsterm gehören, von gleicher Größenordnung sein, es werden auch dort die mittleren Lebensdauern mit wachsender Gesamtquantenzahl anwachsen, und für die $p$-Terme kleiner sein. als für etwa gleich große $s$-Terme.

Stuttgart, Phys. Institut der Technischen Hochschule, März 1925.

# Eine experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes kleiner Kugeln in Gasen.

Von **J. Mattauch** in Wien.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 18. März 1925.)

Durch Beobachtung einzelner Teilchen nach der Ehrenhaft-Millikanschen Methode, wobei jedes Teilchen bei mehreren verschiedenen Gasdrucken und zum Teil auch in verschiedenen Gasen gemessen wird, gelingt rein experimentell die Aufstellung eines Widerstandsgesetzes unter der alleinigen Voraussetzung, daß die Teilchen Kugeln von der Dichte des kompakten Materials sind bzw. eine Überprüfung dieser Voraussetzung. Man erhält so an Ölteilchen das von Millikan unter der Voraussetzung der Existenz des Elektrons abgeleitete Widerstandsgesetz und damit das Elektron, nachdem es gelungen ist, Annahmen über die atomistische Konstitution der Materie oder der Elektrizität bei der Ableitung des Widerstandsgesetzes zu eliminieren. Bei durch Verdampfung erzeugten Quecksilbertröpfchen führen die Beobachtungen zu keinem einheitlichen Widerstandsgesetz. Es zeigt sich vielmehr, daß die Voraussetzung, daß die Teilchen Kugeln von der Dichte des kompakten Materials sind, mit keinem der bisher aufgestellten Widerstandsgesetze zu vereinbaren ist. Die Voraussetzung der Gültigkeit des beim Öl abgeleiteten Widerstandsgesetzes würde vielmehr für einen großen Teil dieser Partikeln die Dichte 1 bis 2 ergeben.

Einleitung. Das Widerstandsgesetz kleiner Kugeln in Gasen hat durch die Methode der Ladungsbestimmung einzelner Teilchen nach Ehrenhaft-Millikan insofern große Bedeutung gewonnen, als es für die genaue Größenbestimmung dieser Teilchen bis jetzt allein in Betracht kommt. Das Problem der Aufstellung eines Widerstandsgesetzes besteht bekanntlich darin, den Widerstand $W$, den eine mit konstanter Geschwindigkeit $v$ sich bewegende Kugel vom Radius $a$ in einem reibenden Medium ($\mu$ Koeffizient der inneren Reibung) erfährt, als Funktion der Eigenschaften der Kugel und des Mediums zu bestimmen. Aus der Theorie der reibenden Flüssigkeiten ergibt sich dafür die bekannte Stokessche Formel:

$$W = \frac{1}{B} = 6\pi\mu a \qquad (1)$$

($B$ Beweglichkeit der Kugel). Diese Formel wurde von J. J. Thomson und H. A. Wilson zur Größenbestimmung ihrer Nebelteilchen benutzt, und auch Ehrenhaft[1]) verwendete sie noch in seiner ersten Arbeit für die Berechnung der Größe seiner Einzelteilchen. Das Stokessche Gesetz ist aber unter der Voraussetzung abgeleitet, daß das Medium an der

[1]) F. Ehrenhaft, Wien. Anz. 4. März 1909, 21 April 1910; Wien. Ber. **119** [2a], 815, Mai 1910.

Oberfläche der Kugel nicht gleitet, was bei Gasen nicht erfüllt ist. Cunningham[1]) berechnete aus der kinetischen Gastheorie eine Korrektur von der Form:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right), \tag{2}$$

wobei für $A$ sich die Grenzen 0,857 und 1,71 ergaben[2]). In der Folge benutzt Ehrenhaft die Cunninghamsche Formel mit dem Wert $A = 0{,}815$, den er durch zwei unabhängige Methoden[3]) (Farbe des von den Teilchen abgebeugten Lichtes, Lichtdruckmaximum) bestätigt findet. Millikan[4]) geht von vornherein einen anderen, indirekteren Weg, indem er voraussetzt, daß die Ladungen der einzelnen Teilchen untereinander gleich seien, bzw. daß sie durch Teilung durch ganze Zahlen gleichgemacht werden können. Dies liefert ihm eine Beziehung zwischen Teilchen verschiedener Größe, welche es ihm ermöglicht, durch ein Näherungsverfahren ein Widerstandsgesetz aufzustellen. Er berechnet nämlich in erster Näherung für jede Partikel Radius und Ladung nach dem Stokesschen Gesetz ($a_{St}$ und $e_{St}$). Daraus, daß diese Ladungen mit abnehmendem Radius zunehmen, schließt er auf die Ungültigkeit des Stokesschen Gesetzes für die kleineren Teilchen und setzt eine Korrektur in der Form der Cunninghamschen an. Zwischen $e_{St}$ und der gemeinsamen Grundladung $e$ aller Teilchen muß die Beziehung bestehen:

$$e_{St}^{2/3} = e^{2/3}\left(1 + A\frac{l}{a_{St}}\right). \tag{3}$$

Daß tatsächlich eine gemeinsame Grundladung für alle Partikeln existiere, schloß Millikan erstens aus den ganzzahligen Verhältnissen verschiedener Ladungen eines und desselben Tröpfchens, zweitens daraus, daß er den von (3) geforderten linearen Zusammenhang zwischen $e_{St}^{2/3}$ und $\frac{l}{a_{St}}$ erreichen konnte, wenn er die Ladungen $e_{St}$ geeignet durch ganze Zahlen dividierte. Aus der Geraden (3) ergibt sich so ein erster Näherungswert für die gemeinsame Ladung $e$ und für $A$, die zur Berechnung von weiteren Näherungswerten von $a$ benutzt werden, usf. Er findet so für $A$ den Wert 0,817.

---

[1]) E. Cunningham, Proc. Roy. Soc. (A) **83**, 357, 1910.

[2]) Auf einige Fehler in der Cunninghamschen Ableitung macht F. Zerner, Phys. ZS. **20**, 546, 1919, aufmerksam. Bei Richtigstellung der Rechnung fallen beide Grenzen zusammen und es wird $A = 1{,}575$.

[3]) Zum Beispiel F. Ehrenhaft, Ann. d. Phys. **56**, 1, 1918.

[4]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349, 1911.

Rein mechanistisch haben Knudsen und Weber[1]) durch Beobachtung der Dämpfung von schwingenden Glaskugeln folgendes Widerstandsgesetz aufgestellt:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + Be^{-c\frac{a}{l}}\right)\right] \qquad (4)$$

mit den Zahlenwerten: $A = 0{,}773$, $B = 0{,}400$, $c = 1{,}63$. Neuere Versuche Millikans[2]) ergeben ebenfalls diese Form, und zwar für Öl in Luft die Koeffizienten $A = 0{,}864$, $B = 0{,}290$, $c = 1{,}25$. Durch Messung des Gleitungskoeffizienten $\zeta$ von Luft an Öl am makroskopischen Material nach der Methode der rotierenden Zylinder konnte Millikan[3]) seinen $A$-Wert bestätigen, da aus der Bassetschen Formel die Beziehung $Al = \zeta$ folgt. Neuerdings veröffentlichte Epstein[4]) eine exakte Berechnung der Korrektur des Stokesschen Gesetzes. Für große $l/a$ geht der Klammerausdruck der Gleichung (4) in $A + B$ über und dafür erhält Epstein Werte zwischen 1,575 und 1,091, entsprechend speziellen Annahmen über die Wechselwirkung der Gasmoleküle mit den Teilchen. Ähnliche Werte erhielt bereits Lenard[5]) durch Spezialisierung seiner genauen Wanderungsgeschwindigkeitsgleichungen. Für kleine $l/a$ geht (4) in (2) über, und dafür fand bereits Millikan den Wert $A = 0{,}7004\left(\frac{2}{f} - 1\right)$, den Epstein durch strenge Rechnung bestätigt. $f$ ist der Bruchteil der diffus reflektierten Moleküle.

Sowohl Ehrenhaft wie Millikan benötigen zur Größenbestimmung ihrer Teilchen die Voraussetzung, daß diese Kugeln von der Dichte $\sigma$ des kompakten Materials sind:

$$mg = \tfrac{4}{3}a^3\pi\sigma g \qquad (I)$$

($mg$ Gewicht des Teilchens), ferner die Gültigkeit eines Widerstandsgesetzes. Der Gegensatz beider besteht hauptsächlich darin, daß Millikan sein Widerstandsgesetz unter der Voraussetzung der Existenz des Elektrons ableitet, während Ehrenhaft, indem er Annahmen über die Ladung der Teilchen vermeidet, das Stokes-Cunninghamsche Widerstandsgesetz, das er durch unabhängige Methoden stützt, verwendet und die Notwendigkeit betont, das Widerstandsgesetz rein experimentell ohne jede Annahme über die atomistische Konstitution der Elektrizität

[1]) M. Knudsen und S. Weber, Ann. d. Phys. **36**, 981, 1911.
[2]) R. A. Millikan, Phys. Rev. (2) **22**, 1, 1923.
[3]) Derselbe, ebenda (2) **21**, 217, 1923.
[4]) P. S. Epstein, ebenda (2) **23**, 710, 1924.
[5]) P. Lenard, Ann. d. Phys. **60**, 329, 1919; **61**, 665, 1920.

zu ermitteln[1]). Nun könnte aber die Ehrenhaft-Millikansche Methode den direktesten Nachweis einer Atomistik der Elektrizität bilden. Es wird deshalb von Interesse sein, wenn im folgenden eine Methode angegeben wird, wie durch Beobachtungen an den Probekörpern (Pk) selbst, an denen die Ladungsmessungen stattfinden sollen, das Widerstandsgesetz aufgestellt werden kann, ohne daß etwas über die Gleichheit der Ladungen verschiedener Pk vorausgesetzt wird. Gleichzeitig wird sich damit eine Überprüfung der Voraussetzung (I) ergeben.

Erörterung der Methode. Die experimentelle Aufstellung eines Widerstandsgesetzes gelingt durch die Beobachtung einer Serie von Pk eines möglichst großen Radienintervalls, von denen von jedem einzeln die Fall- und Steiggeschwindigkeit bei verschiedenen Gasdrucken gemessen werden. Die einzige Voraussetzung ist die Gültigkeit der Gleichung (I).

Die ersten Messungen eines und desselben Pk bei verschiedenen Gasdrucken gelangen Meyer und Gerlach[2]) in einem Millikanschen Kondensator, und zwar an zwei Pt-Pk. Von dem Gedanken ausgehend, daß das richtige Fallgesetz für denselben Pk denselben Radius ergeben müsse, gleichviel aus welchem Druck man ihn berechne, versuchten sie eine Überprüfung der bis damals aufgestellten Widerstandsgesetze, fanden jedoch bei keinem eine Übereinstimmung mit der Beobachtung. Diese wäre erst durch einen Korrekturfaktor $A = 0{,}6$ zu erreichen gewesen. Sodann konnte Parankiewicz[3]) die Messung der Fallgeschwindigkeit dreier Se-Pk bei verschiedenen Drucken in einem Ehrenhaftschen Kondensator durchführen. Die Verfasserin erhielt das Resultat, daß die bei verschiedenen Drucken aus den Fallgeschwindigkeiten nach dem Stokes-Cunninghamschen Gesetz mit dem Faktor $A = 0{,}815$ berechneten Radien derselben Partikel konstant sind und schloß daraus auf die Gültigkeit der Cunninghamschen Korrektur[4]). Ausführliche Beobachtungen dieser Art stellte Bär[5]) an, und zwar an festen Teilchen, die er unter der Voraus-

---

[1]) Siehe z. B. F. Ehrenhaft, Phys. ZS. **12**, 264, 1911, und die Diskussion des Vortrages von R. Bär auf dem Deutschen Physikertag in Jena 1921. Phys. ZS. **22**, 617, 1921.

[2]) E. Meyer und W. Gerlach, Elster- und Geitel-Festschrift 1915. S. 196.

[3]) I. Parankiewicz, Phys. ZS. **19**, 280, 1918.

[4]) Dasselbe Resultat erhielten auch Ehrenhaft und Konstantinowsky, Ann. d. Phys. **63**, 773, 1920. Durch Beobachtung an einigen Se-Pk.

[5]) R. Bär, ebenda **59**, 393, 1919. Ferner R. Bär und F. Luchsinger, Phys. ZS. **22**, 225, 1921, und R. Bär, Ann. d. Phys. **67**, 157, 1922.

setzung der Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes zur Berechnung der Dichte dieser Partikeln verwendete.

Die Endgeschwindigkeit $v$, die ein Pk unter dem Einfluß einer konstanten Kraft $\mathfrak{P}$ annimmt, ist dieser proportional:

$$\mathfrak{P} \cdot B = v. \tag{5}$$

Die Gültigkeit dieser Gleichung für unsere Partikeln wurde vielfach nachgeprüft [1]). Bei der Ehrenhaft-Millikanschen Methode wird die Fallgeschwindigkeit $v$ der Partikel im Schwerefelde, d. h. unter Einwirkung der Kraft $\mathfrak{P} = mg$, und die Steiggeschwindigkeit $v_s$ im elektrischen Felde des Kondensators von der Stärke $\mathfrak{E}$, d. h. unter der Einwirkung der Kraft $e \cdot \mathfrak{E}$ ($e$ Ladung des Pk), gemessen. Wir erhalten so die beiden symmetrischen Gleichungen:

$$mg \cdot B = v \tag{6}$$

und

$$e \cdot B = u, \tag{7}$$

wobei $u = \frac{v + v_s}{\mathfrak{E}}$. Durch Division von (6) durch (7) ergibt sich die sogenannte Schwebespannung $\mathfrak{E}^*$, d. h. die Spannung, die der Schwerkraft das Gleichgewicht hält:

$$\mathfrak{E}^* = \frac{mg}{e} = \frac{v}{u}. \tag{8}$$

Für die Beweglichkeit $B$ machen wir den Ansatz:

$$B = \frac{1}{6\pi\mu a} \cdot f\left(\frac{l}{a}\right). \tag{9}$$

$f\left(\frac{l}{a}\right)$ ist vorläufig unbekannt und experimentell zu bestimmen. Nur soviel ist sicher, daß für $l = 0$, $f\left(\frac{l}{a}\right) = 1$, denn für Flüssigkeiten muß die Formel für $B$ in die Stokessche Formel übergehen. Außer von $l/a$ könnte $B$ nur noch von einer zweiten dimensionslosen Größe, nämlich von $\frac{\mu}{\varrho v a}$ abhängen. Diese Abhängigkeit kommt für uns jedoch nicht in Betracht, da sie erst bei großem $v$, wenn die Flüssigkeitsströmung in Turbulenz übergeht, eine Rolle spielt. Die auf der rechten Seite der Gleichungen (6) und (7) stehenden Größen $v$ und $u$ sind direkt meßbar. Werden diese nun bei ein und demselben Pk bei $n$ verschiedenen Gasdrucken gemessen, so ergibt sich experimentell der Zusammenhang zwischen

[1]) Zum Beispiel Ehrenhaft und Konstantinowsky, a. a. O. S. 782.

$B$ und $l$ für ein bestimmtes $a$ aus Gleichung (6) unter der Voraussetzung, daß die Masse und damit auch der Radius des Pk, der in der Formel für $B$ auftritt, konstant geblieben ist, oder aus Gleichung (7) unter der Voraussetzung, daß die Ladung und der Radius sich nicht geändert haben. Da kleine Massenschwankungen, insbesondere bei Flüssigkeitströpfchen, bei diesen lange dauernden Beobachtungen wohl unvermeidlich sind, wird man es vorziehen, mit Gleichung (7) zu rechnen, da diese genauere Resultate ergibt. Denn wenn die Masse sich ändert, so ändert sich $v$ ungefähr proportional mit $a^2$, da $B$ in erster Näherung proportional $1/a$ ist; $u$ dagegen ändert sich nur proportional mit $1/a$. Die Abhängigkeit von $l$ ist bei beiden dieselbe [1]). Die Voraussetzungen über die Konstanz der Masse und Ladung werden natürlich durch eigene Versuche überprüft. Nachdem nun der Zusammenhang zwischen $u$ und $l$ an einer Anzahl von Pk verschiedener Radien experimentell aufgenommen ist, wird durch Ausgleichsrechnung für jeden Pk der Wert $u_0$ für $l = 0$ bestimmt. Dieser muß nach (7) und (9) den Wert haben:

$$u_0 = \frac{e}{6\pi\mu a}, \tag{10}$$

oder weiter unter Benutzung von (8) und der Voraussetzung (I)

$$u_0 = \frac{2\sigma g}{9\mu\mathfrak{C}^*} a^2. \tag{11}$$

Dies ergibt einen ersten Näherungswert für den Radius, nennen wir ihn $a_1$. Nach (9) unter Benutzung von (7) und (10) ist nun

$$\frac{u}{u_0} = f\left(\frac{l}{a}\right). \tag{12}$$

Bildet man nun für jeden Pk und für jeden Druck die Werte $\frac{u}{u_0}$ und $\frac{l}{a_1}$ (dies ergibt für jeden einzelnen Pk so viele Punkte, als $u$-Werte bei verschiedenen Drucken gemessen wurden, nämlich $n$), so erhält man ein Diagramm mit $n$ mal so viel Punkten, als Pk beobachtet wurden. Liegen alle diese Punkte auf einer Kurve, so ist der Beweis für die Existenz eines allen Pk gemeinsamen Widerstandsgesetzes erbracht, und dieses [d. h. die Funktion $f(l/a)$] kann nun wieder mit Hilfe der Ausgleichsrechnung bestimmt werden. Verwendet man Gleichung (6) statt Gleichung (7) und bezeichnet analog mit $v_0$ den Wert von $v$ für $l = 0$, so ergeben sich

[1]) Noch aus einem zweiten experimentellen Grunde, der im Verlauf der Besprechung der Versuchsergebnisse Erörterung finden wird, wurde der Gleichung (7) der Vorzug gegeben.

die entsprechenden Gleichungen einfach durch Multiplikation der obigen mit Gleichung (8).

Aus dem gemeinsamen Fallgesetz können nun für jeden Pk, z. B. aus dem Anfangspunkt bei Atmosphärendruck, Radius und Ladung berechnet und jetzt erst die Ladungen auf ihre Gleichheit untereinander untersucht werden. Auf diesem Wege gelingt es, bei diesen für die Frage nach dem Elementarquantum so wichtigen Untersuchungen Voraussetzungen über die Atomistik der Materie oder der Elektrizität zu eliminieren.

Vorläufige Versuche. a) Kurze Beschreibung der Anordnung. Die Versuche wurden mit einer Ehrenhaftschen Anordnung durchgeführt, wie sie schon oft beschrieben wurde[1]). Die Erzeugung der Öl-Pk geschah in reinem Stickstoff in dem in Fig. 1 dargestellten Zer-

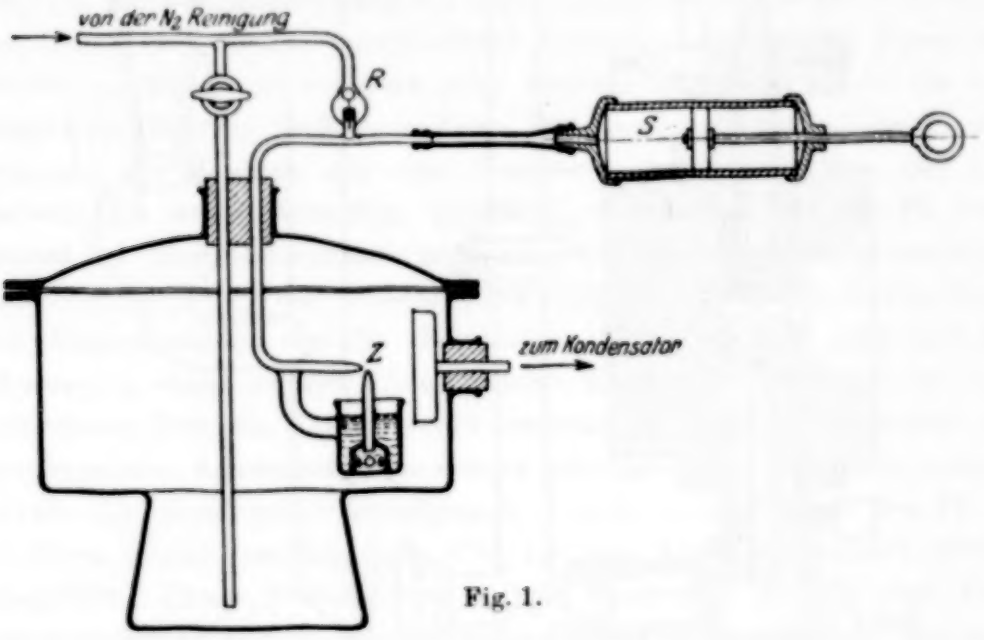



Fig. 1.

stäuber, indem die Spritze $S$ zunächst durch langsames Aufziehen mit $N_2$ gefüllt und dieser dann in den eigentlichen Zerstäuber $Z$ gedrückt wurde. Das Rückschlagsventil $R$ verhindert dabei ein Zurückdringen des von $S$ nach $Z$ gedrückten $N_2$ in die Gasreinigung. Fig. 2 zeigt einen der zunächst verwendeten Kondensatoren. Er ist im Prinzip dem von Ehrenhaft und Konstantinowsky a. a. O. beschriebenen nachgebildet. Wesentlich ist, daß die dort rückwärts angebrachten Zuführungswege für die Pk wegfallen. Diese werden durch die durchbohrten Platten

[1]) Zum Beispiel Ehrenhaft und Konstantinowsky, a. a. O. S. 805.

und die ringförmig angeordneten Löcher in diesen, durch welche dann auch die Evakuierung erfolgt, hineingeführt. Dadurch entsteht um die Platten ein symmetrischer Raum, und jetzt erst ist es möglich, das Gas rasch wegzupumpen, ohne den Pk aus dem Gesichtsfelde zu verlieren, indem durch beide Platten gleichzeitig durch die Hähne $H_3$ und $H_4$ regulierbar abgesaugt werden kann. Die Bohrungen der Platten waren noch

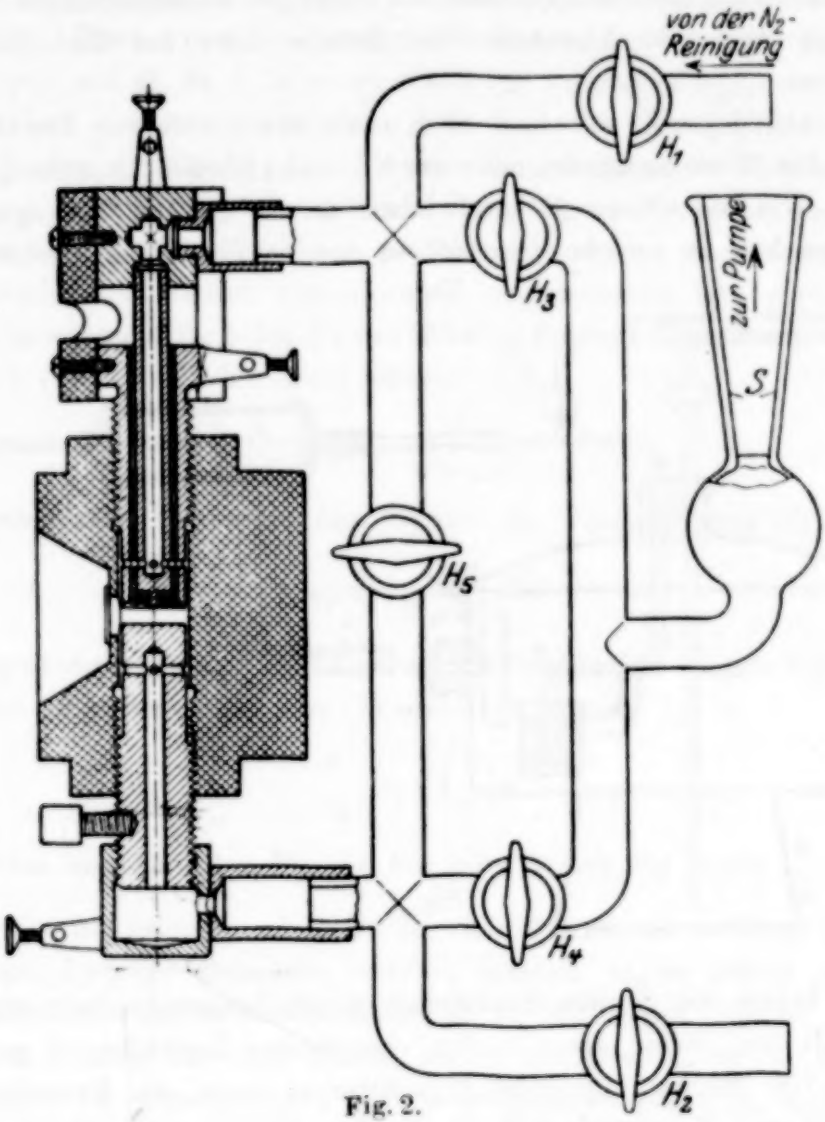



Fig. 2.

über einen Hahn $H_5$ kurzgeschlossen, was Strömungen, die nach dem Evakuieren auftreten können, möglichst verhindern sollte. Außerdem ist in der oberen Platte ein Fletcherscher[1]) Ringschnitt angebracht, der es durch passende Abänderung des elektrischen Feldes jederzeit gestattet,

[1]) H. Fletcher, Phys. Rev. (2) 4, 440, 1914.

den Pk in die Mitte des Gesichtsfeldes zu ziehen. Der isolierende Ring bestand in einer nur 0,1 bis 0,2 mm dicken Luftschichte, so daß durch diese kleine Unterbrechung die Homogenität des elektrischen Feldes, wenn beide Plattenteile kurzgeschlossen sind, wohl kaum gelitten hat. Der Plattenabstand betrug etwa 1,8 mm bei einem Plattendurchmesser von 9 mm; das Verhältnis beider zueinander also 1 : 5.

b) Gang einer Messung. Die Messung geschah folgendermaßen: Nachdem ein Pk isoliert war, wurde von diesem eine Serie von gewöhnlich 20 Fall- und Steigzeiten bei Atmosphärendruck aufgenommen, über eine Strecke, die passend so gewählt wurde, daß die Zeiten im Durchschnitt etwa 10 Sekunden betrugen, jedoch möglichst nicht kleiner als 4 Sekunden wurden, um den Stoppfehler möglichst klein zu halten. Dann wurde der Gasdruck auf etwa $^1/_5$ Atm. erniedrigt und an demselben Pk die Fall- und Steiggeschwindigkeit wieder gemessen und so fort bei durchschnittlich etwa sieben verschiedenen Drucken. Druck und Spannung wurden natürlich vor und nach jeder Messung abgelesen, ebenso die seit Beginn der Messung verflossene Zeit. Der Kondensator stand stets, auch während der Messung, mit dem Manometer in Verbindung. Bei den meisten Pk wurde daraufhin wieder $N_2$ eingelassen und der Pk noch einmal bei Atmosphärendruck gemessen. Die Übereinstimmung zwischen dem Anfangspunkt und diesem Rückkehrpunkt gibt eine Überprüfung der Massenkonstanz des Pk. Bei einigen Pk gelang dann auch noch die Messung in einem zweiten Gase, nämlich Kohlensäure, ebenfalls bei verschiedenen Drucken. Dazu wurde zunächst bei vom Röhrensystem abgeschlossenem Kondensator das erstere gründlich mit $CO_2$ gefüllt; sodann wurde der Kondensator ausgepumpt, soweit es ging, ohne den Pk zu verlieren (einige mm Hg), dann $CO_2$ bis zum Atmosphärendruck wieder eingefüllt. Dieser Prozeß wurde so oft wiederholt, bis die neue Fallgeschwindigkeit in $CO_2$ bei Atmosphärendruck konstant blieb, was nach dem zweiten bis dritten Male der Fall war. Hierauf konnten bei demselben Pk ebenso wie früher in $N_2$ die Fall- und Steiggeschwindigkeiten auch in $CO_2$ bei verschiedenen Drucken gemessen werden.

c) Diskussion der vorläufigen Messungen. Als Material für die Pk wurde zuerst Paraffinöl verwendet. Aber selbst Fraktionen, die im Vakuum von 20 mm zwischen 260° und 310° übergingen und die bei Zimmertemperatur eine an festen Bestandteilen gesättigte Lösung darstellten, zeigten, wie die Beobachtung der Rückkehrpunkte ergab, für diese Versuche nicht genügende Massenkonstanz. Dann wurde sogenanntes Vakuumöl ($\sigma = 0.9265$), wie es für Ölpumpen gebraucht wird, verwendet

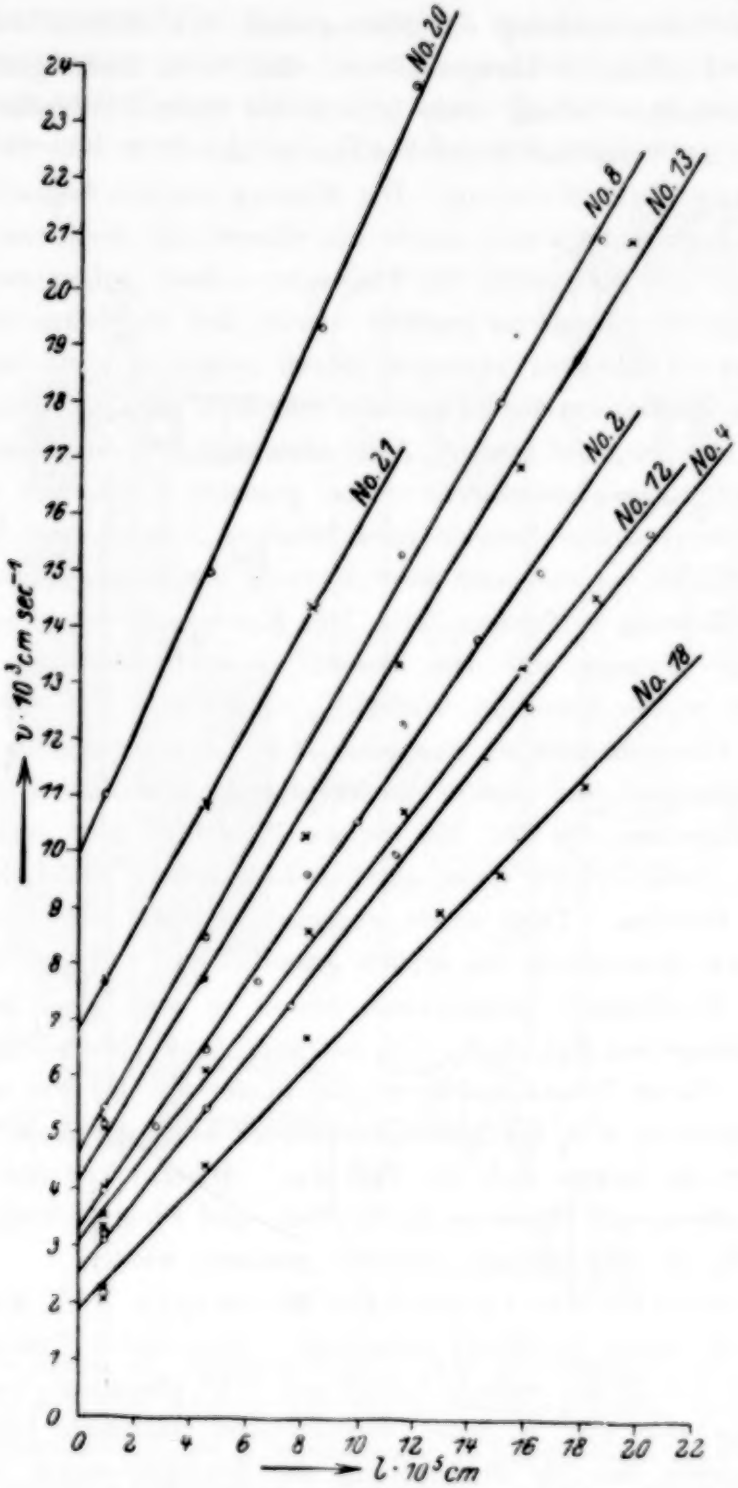

No. 20
No. 8
No. 13
No. 21
No. 2
No. 12
No. 4
No. 18
v · 10³ cm sec⁻¹
l · 10⁵ cm
0 2 4 6 8 10 12 14 16 18 20 22
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24

Fig. 3.

und von diesem 21 Pk bei verschiedenen Gasdrucken und zum Teil auch in verschiedenen Gasen ($N_2$ und $CO_2$) gemessen. Das Diagramm in Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der Fallgeschwindigkeiten $v$ von der mittleren freien Weglänge $l$ für einige dieser Teilchen. Die durch Gerade verbundenen Punkte gehören jeweils zu einem Pk. Die Rückkehrpunkte fallen zum Teil mit den Anfangspunkten zusammen, zum Teil liegen sie etwas tiefer. Einige Pk, besonders die kleinen, verdampfen also noch immer. Die Punkte streuen ziemlich gleichmäßig um Gerade, jedenfalls läßt sich nirgends deutlich ein Anzeichen einer Krümmung sehen, ausgenommen vielleicht bei dem Pk Nr. 13. Deshalb wurde der Zusammenhang zwischen $v$ und $l$ linear angesetzt:

$$v = v_0 + \beta . l \tag{13}$$

und $v_0$ und $\beta$ durch Ausgleichsrechnung bestimmt. Die in der Figur gezeichneten Geraden sind übrigens die ausgeglichenen Geraden. Dieser Ansatz würde der Cunninghamschen Form der Korrektur des Stokesschen Gesetzes entsprechen: $f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + A\,\frac{l}{a}$ mit einem noch zu bestimmenden Koeffizienten $A$. Aus $v_0$ ergibt sich nach (11) ein Näherungswert $a_1$ für den Radius. Aus $\beta$ für jeden Probekörper ein $A$. Diese Werte sind in der Tabelle 1 enthalten, in der die Pk in der Reihenfolge ihrer Fallgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck geordnet sind. Die Übereinstimmung der $A$-Werte ist keineswegs eine gute zu nennen, trotzdem das Radienintervall ein kleines ist. Fast alle Radien liegen zwischen 4 und $6 . 10^{-5}$ cm. Es scheint zwar $A$ mit zunehmendem Radius etwas abzunehmen, was bedeutet, daß die lineare Form der Korrektur zu ändern wäre, jedoch ist diese Abnahme stark durch die Fehler überdeckt. Immerhin ist die Konstanz von $A$ doch wenigstens so gut, daß die Geraden der Fig. 3 sich nicht schneiden, wenn die Radien der Pk nicht zu nahe beieinander liegen. Ein Durchkreuzen von mehreren Kurven dürfte nämlich nicht vorkommen, denn, da $v_0$ proportional $a_1^2$, $\beta$ proportional $a_1$ ist, muß die Neigung der Geraden mit zunehmendem $v_0$ auch etwas zunehmen. Diese Verhältnisse zeigt recht gut Fig. 3. Das Zunehmen von $\beta$ mit größer werdendem Pk zeigt auch Tabelle 1. Doch sieht man, daß besonders bei den 6 Pk Nr. 9, 10, 11, 15, 16 und 19 (auf die wir noch zurückkommen werden) die $\beta$-Werte etwas zu hoch ausfallen: damit hängt zusammen, daß die $v_0$ und die Radien zu klein berechnet werden. Diese Umstellungen in der Reihenfolge der Radien dürften natürlich bei einem einheitlichen Fallgesetz nicht vorkommen. Noch besser zeigt Fig. 4 die Verhältnisse. Bildet man $v/v_0$ und $l/a_1$ für

Tabelle 1.

| Öl-Pk Nr. | $v \cdot 10^3$ cm . sec$^{-1}$ Anfangspunkt | $v \cdot 10^3$ cm . sec$^{-1}$ Rückkehrpunkt | $v_0 \cdot 10^3$ | $\beta$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm | $A$ | $\mathfrak{E}^*_A$ | $\mathfrak{E}^*_U$ | Differenz in Proz. | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 18 | 2,23 | 2,04 | 1,86 | 53,0 | 4,027 | 1,15 | 0,524 | 0,599 | 14,3 | 7 |
| 15 | 2,49 | — | 1,76 | 69,0 | 3,917 | 1,54 | 0,639 | 0,744 | 16,5 | 7 |
| 19 | 2,56 | 2,49 | 1,86 | 64,7 | 4,030 | 1,40 | 0,692 | 0,804 | 16,1 | 9 |
| 17 | 2,87 | 2,94 | 2,28 | 63,8 | 4,452 | 1,25 | 0,807 | 0,932 | 15,4 | 7 |
| 16 | 3,08 | — | 2,54 | 73,6 | 4,709 | 1,36 | 0,886 | 1,108 | 25,1 | 5 |
| 4 | 3,13 | 3,06 | 2,50 | 64,2 | 4,670 | 1,19 | 0,954 | 1,020 | 6,9 | 7 |
| 6 | 3,23 | 3,35 | 2,60 | 66,8 | 4,755 | 1,22 | 0,972 | 1,077 | 10,8 | 7 |
| 10 | 3,27 | — | 2,45 | 82,3 | 4,616 | 1,55 | 0,500 | 0,593 | 18,6 | 3 |
| 11 | 3,36 | — | 2,25 | 88,2 | 4,433 | 1,73 | 0,993 | 1,230 | 23,9 | 4 |
| 9 | 3,56 | — | 2,85 | 78,3 | 4,980 | 1,37 | 0,960 | 1,075 | 12,0 | 7 |
| 12 | 3,58 | 3,27 | 3,05 | 64,3 | 5,153 | 1,09 | 1,131 | 1,254 | 10,9 | 7 |
| 3 | 3,74 | 3,74 | 3,14 | 71,0 | 5,231 | 1,18 | 1,325 | 1,468 | 10,8 | 7 |
| 2 | 3,94 | 3,99 | 3,26 | 73,5 | 5,327 | 1,20 | 1,321 | 1,496 | 13,2 | 10 |
| 1 | 3,97 | — | 3,29 | 70,6 | 5,356 | 1,15 | 1,327 | 1,446 | 9,0 | 3 |
| 7 | 4,19 | 4,10 | 3,33 | 78,0 | 5,392 | 1,26 | 1,404 | 1,554 | 10,7 | 7 |
| 14 | 4,24 | 4,02 | 3,38 | 74,9 | 5,431 | 1,20 | 1,489 | 1,577 | 5,9 | 7 |
| 5 | 4,87 | — | 3,95 | 82,7 | 5,864 | 1,23 | 1,784 | 1,955 | 9,6 | 6 |
| 13 | 5,18 | 5,05 | 4,09 | 82,8 | 5,973 | 1,21 | 2,080 | 2,099 | 0,9 | 7 |
| 8 | 5,40 | 5,40 | 4,57 | 89,2 | 6,309 | 1,23 | 2,207 | 2,513 | 13,9 | 7 |
| 21 | 7,64 | — | 6,81 | 90,5 | 7,705 | 1,03 | 1,946 | 1,995 | 2,5 | 3 |
| 20 | 11,06 | — | 9,92 | 113,3 | 9,296 | 1,06 | 7,217 | 7,320 | 1.4 | 4 |

jede Messung, so erhält man nach Gleichung (12) den Verlauf der Funktion $f(l/a)$. Die Punkte streuen zwar um eine gemeinsame Kurve, aber so stark, daß sich die Vermutung aufdrängt, daß systematische Fehler die Versuche gefälscht haben. Alle Punkte liegen über der eingezeichneten Kurve, die dem Millikanschen Fallgesetz für Öl in Luft entspricht. Die mit × bezeichneten fallen besonders stark hinaus. Dies sind die Punkte der oben genannten 6 Pk. Bei den ersten drei dieser Teilchen war nach einer Bemerkung im Messungsprotokoll der Kurzschluß der Plattenbohrungen durch den Hahn $H_5$ geschlossen. Dies führt auf die Vermutung, daß kleine Strömungen des Gases, die bei raschem Auspumpen entstehen können, die Ursache des Fehlers sind. Daß tatsächlich alle Messungen durch solche Strömungen systematisch gefälscht sind, zeigt ein Vergleich der Schwebespannungen bei Unterdruck mit der bei Atmosphärendruck. Es zeigt sich nämlich, daß die Schwebespannung von Atmosphärendruck bis zum ersten Unterdruck stets um 10 Proz. und noch mehr hinaufspringt, bei den weiteren Unterdrucken ziemlich konstant bleibt, manchmal sogar etwas zurückgeht, um beim Rückkehrpunkt wieder ungefähr auf den ursprünglichen Wert herabzusinken. Daß diese Änderungen

weder durch kleine Massenschwankungen noch durch entsprechende Änderungen der Ladung mit dem Druck erklärt werden können, wird später noch rein experimentell gezeigt werden. Übrigens würde eine solche Erklärung wenig plausibel sein und auf manche Schwierigkeiten

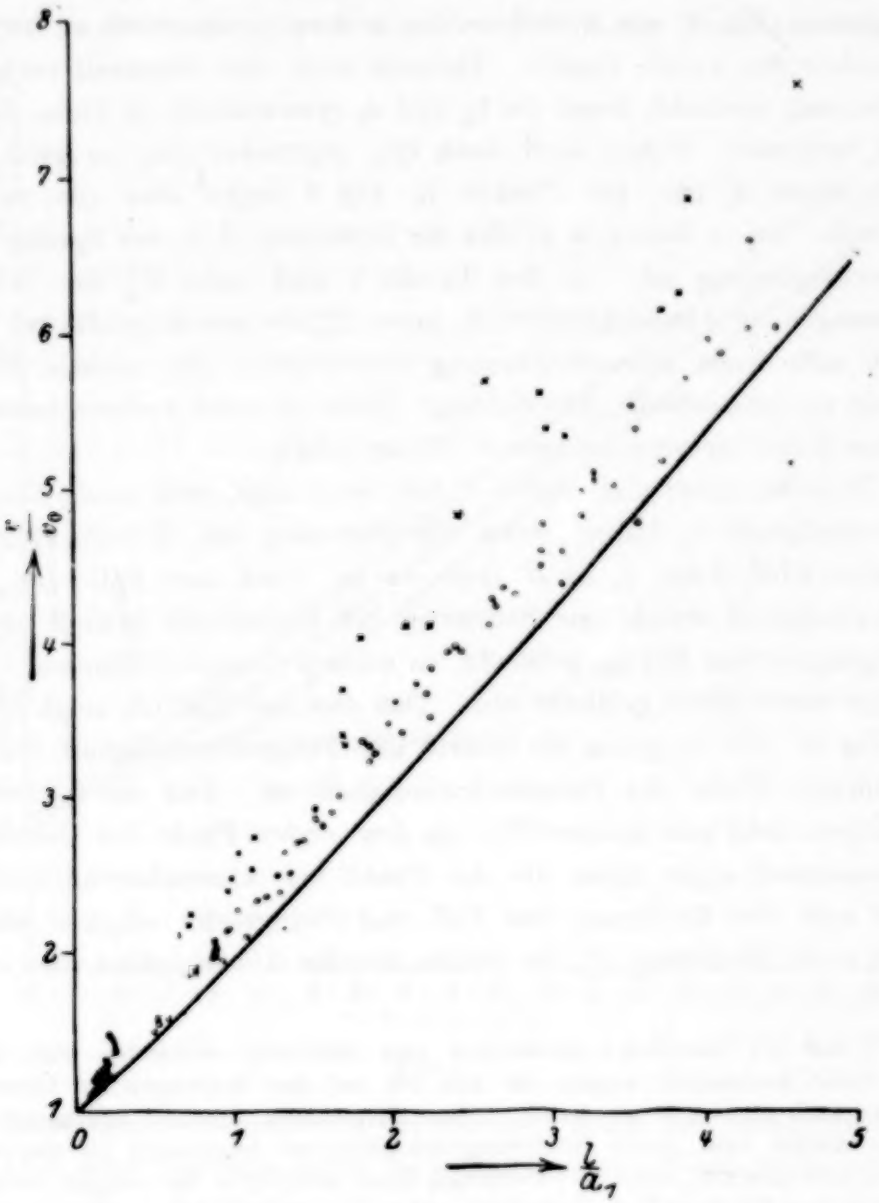



Fig. 4.

stoßen. Ist jedoch eine kleine Strömung des Gases nach dem Auspumpen vorhanden, die eine senkrechte, nach abwärts gerichtete Komponente besitzt, die während der etwa 5 Minuten dauernden Beobachtung einer Zeitenserie annähernd konstant bleibt, so sind alle Beobachtungen dadurch

zu erklären[1]). Die Fallgeschwindigkeit wird dann um einen kleinen unbekannten Betrag $x$ vermehrt und um denselben Betrag wird die Steiggeschwindigkeit verringert. Der Pk erscheint also nach dem Auspumpen etwas schwerer oder etwas weniger geladen, die Schwebespannung also etwas größer, als sie sein soll. Ferner liegen dann alle Punkte im $v-l$-Diagramm (Fig. 3) mit Ausnahme des Atmosphärenpunktes zu hoch (insbesondere der zweite Punkt). Dadurch wird eine eventuell vorhandene Krümmung verdeckt, ferner die $v_0$ und $a_1$ systematisch zu klein, die $\beta$ zu groß bestimmt. Daher wird auch $v/v_0$ gegenüber $l/a_1$ zu groß, da $v_0$ proportional $a_1^3$ ist. Die Punkte in Fig. 4 liegen also alle zu hoch, und zwar um so höher, je größer die Strömung, d. h. der Sprung in der Schwebespannung ist. In der Tabelle 1 sind unter $\mathfrak{E}_A^*$ die Schwebespannungen bei Atmosphärendruck, unter $\mathfrak{E}_U^*$ die jeweils größte bei Unterdruck auftretende Schwebespannung eingetragen. Die nächste Kolonne enthält die prozentuelle Abweichung. Diese ist unter anderen tatsächlich bei den früher hervorgehobenen 6 Pk am größten.

Dieselbe Abhängigkeit von $l$, wie sie $v$ zeigt, muß auch die Steiggeschwindigkeit $v_s$ haben, wenn die Spannung am Kondensator nicht geändert wird, denn: $v_s = B.(e\mathfrak{E} - mg)$. Sind aber Fall- und Steiggeschwindigkeit durch eine Strömung bei Unterdruck jeweils um den entgegengesetzten Betrag gefälscht, so müssen die $v_s - l$-Kurven im entgegengesetzten Sinne gefälscht sein. Daß dies der Fall ist, zeigt deutlich die Fig. 5. Die ○ geben die Werte der Fallgeschwindigkeit die × die zugehörigen Werte der Steiggeschwindigkeit an. Daß die letzteren zu tief liegen, sieht man insbesondere an dem ersten Punkt bei Unterdruck, der manchmal sogar tiefer als der Punkt bei Atmosphärendruck liegt. Bildet man aber die Summe aus Fall- und Steiggeschwindigkeit oder die Werte $u$ der Gleichung (7), die wieder dieselbe Abhängigkeit von $l$ zeigen

[1]) Daß bei Unterdruck tatsächlich eine Strömung vorhanden war, konnte auch direkt beobachtet werden, da alle Pk bei den Messungen bei Unterdruck langsam nach rückwärts wanderten. Diese Strömungen scheinen überhaupt durch geringe Dichte bzw. große Diffusionsgeschwindigkeit begünstigt zu werden, da bei dem schweren $CO_2$ auch bei Unterdruck keine merkbaren Strömungen vorhanden waren, während z. B. ein Gasaustausch gegen den leichten Wasserstoff wegen der hier selbst bei Atmosphärendruck auftretenden Strömungen nicht durchführbar war. Auch Bär, der durch ein kleines Loch in der oberen Platte evakuierte, hat solche Strömungen beobachtet, konnte sie aber, wie er angibt, durch ein Kurzschließen der Plattenbohrungen zum Verschwinden bringen. Darauf, daß auch dort, wenigstens bei einem Teil der Partikeln, Strömungen eine Rolle gespielt haben dürften, scheint mir eine Bemerkung über die Konstanz der Schwebespannung auf S. 182 hinzuweisen.

müssen (denn diese steckt immer nur in $B$), so fällt der fälschende Strömungsbeitrag $x$ heraus. Die $a$-Werte würden also die richtige Abhängigkeit von $l$ ergeben. Diese zeigen bei allen Pk eine schwache Krümmung nach oben, d. h. die Cunninghamsche Konstante $A$ der Korrektur muß mit wachsendem $l$ zunehmen[1]). Um hier die Ordinatenabschnitte zu bestimmen, muß man der Krümmung Rechnung tragen,

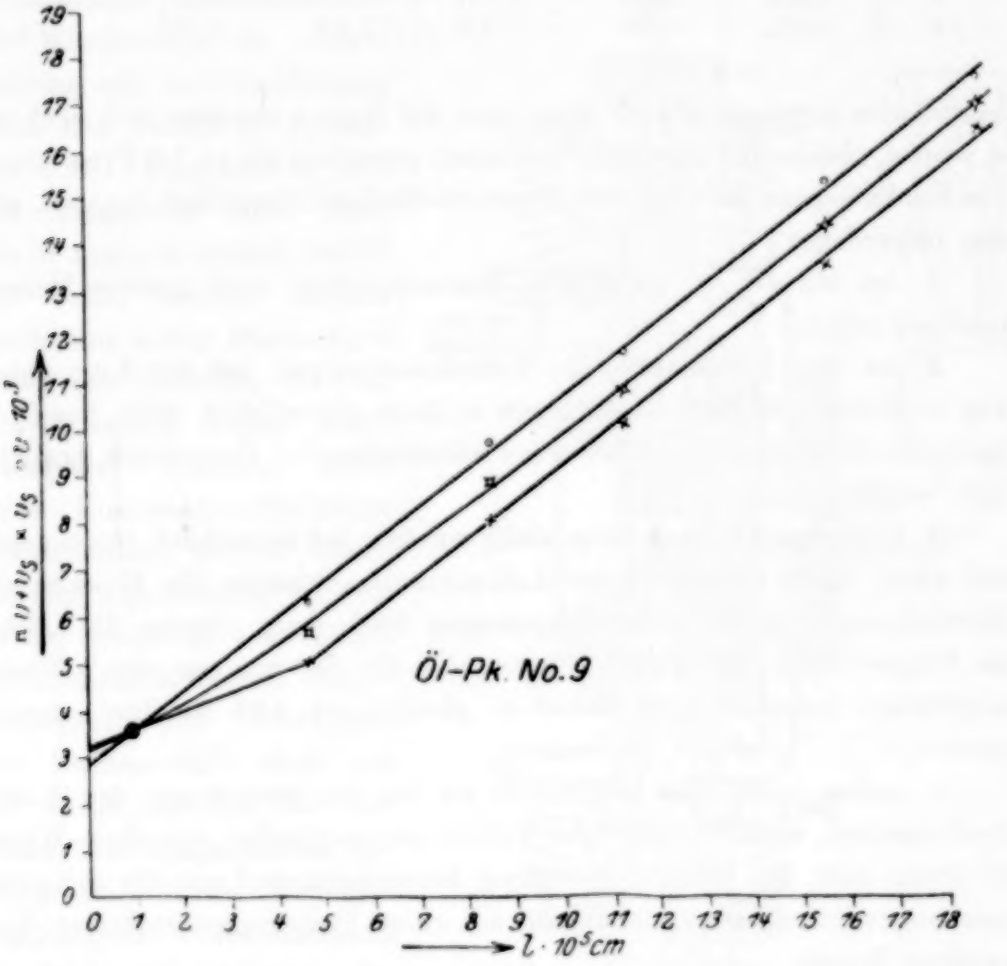



Fig. 5.

etwa indem man Parabeln statt der Geraden durch die Punkte hindurch legt. Daß diese Parabeln durch die $a$-Werte bessere Werte für $a_1$ ergeben als die Geraden durch die $r$-Werte, zeigt schon Tabelle 2, in der die Teilchen enthalten sind, die zugleich auch in $CO_2$ bei verschiedenen Drucken gemessen wurden. Bei Pk Nr. 13 ist die Schwankung der Schwebespannung am kleinsten, bei diesem zeigen daher auch die $r$

[1]) Daß dies der Fall sein muß, hat auch Bär aus seinen Messungen an festen Teilchen erschlossen.

Tabelle 2.

| Öl-Pk Nr. | Aus den $v$-Werten (Geraden) | | | Aus den $u$-Werten (Parabeln) | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $N_2$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $CO_2$ | Differenz in Proz. | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $N_2$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $CO_2$ | Differenz in Proz. |
| 18 | 4,027 | 3,723 | − 7,5 | — | — | — |
| 12 | 5,153 | 4,909 | − 4,7 | 4,829 | 4,883 | + 1,1 |
| 2 | 5,327 | 5,341 | + 0,3 | — | — | — |
| 14 | 5,431 | 5,374 | − 1,0 | 5,601 | 5,468 | − 2,4 |

bereits eine Krümmung nach oben, und die Radien ergeben sich auch aus $v_0$ und $u_0$ (beide aus Parabeln bestimmt) errechnet bis zu 1,3 Proz. gleich. Die Forderungen, die sich aus diesen vorläufigen Versuchen ergeben, sind also folgende:

1. ist ein Öl zu verwenden, das womöglich noch größere Massenkonstanz zeigt;

2. ist der Kondensator so umzukonstruieren, daß der Kurzschlußweg zwischen den Plattenbohrungen so kurz als möglich wird, damit die durch die Evakuierung entstehenden Strömungen bei Unterdruck tunlichst ganz verschwinden;

3. muß experimentell festgestellt werden, daß tatsächlich Strömungen und nicht kleine Massen- oder Ladungsschwankungen die Ursache der Schwankungen in der Schwebespannung sind; dazu müssen die Löcher des Ringschnittes der Platten, durch die die Strömungen sich offenbar ausgleichen können, nach Belieben geschlossen und geöffnet werden können;

4. sollen, wenn dies festgestellt ist, bei der Berechnung des Widerstandsgesetzes, um alle derartigen Fehler auszuschließen, nur die $u$-Werte, bei denen sich der Strömungsbeitrag heraushebt, und nur die Schwebespannungen bei Atmosphärendruck, wo keine Strömungen auftreten, Verwendung finden.

Die Beobachtungen im Schliffkondensator. Die erste Forderung wurde erreicht, indem das früher verwendete Öl im Vakuum von 4 mm destilliert und die Fraktionen, die zwischen 240° und 340° übergingen, getrennt aufgefangen wurden. Das spezifische Gewicht betrug bei einem Teil der Pk (mit römischen Ziffern bezeichnet) $\sigma = 0{,}9305$, bei den anderen $\sigma = 0{,}9275$.

Den neuen Kondensator zeigt Fig. 6. Die Kondensatorplatten sind als Metallschliffe ausgebildet. Der obere Teil spielt die Rolle eines Zweiweghahnes. Bei der einen Stellung ist der Kondensator mit der

Gasreinigung verbunden, und es kann der $N_2$-Strom mit den Pk durch den Kondensator geführt werden, da die vier ringförmig um die Platten angebrachten Löcher dann offen sind. Dreht man um 90°, so sind die Löcher wieder offen, die Plattenbohrungen sind jetzt aber durch den kurzen Weg über die Bohrung *B* kurzgeschlossen. Diese befindet sich noch im Hartgummiteil des Kondensators; außerdem ist der Kondensator in dieser Stellung mit der Pumpleitung durch den Schliff *S* verbunden. Die Pumpleitung mit dem Manometer endet nämlich in einem ähnlichen Schliff und beide Schliffe werden durch eine leicht abnehmbare Feder aus Bleirohr, die die entsprechenden Küken trägt, verbunden. Dadurch bleibt für den Kondensator die kleine Beweglichkeit, die zur Ebenstellung erforderlich ist, erhalten, trotzdem kein Stück Vakuumschlauch bis zur Pumpe verwendet wird. Dreht man den Plattenschliff noch um 45° weiter, so sind die vier Löcher des Ringschnittes geschlossen. Durch teilweises Schließen und Öffnen kann auch das gleichmäßige Absaugen des Gases aus beiden Platten, das während der Beobachtung nötig ist, um den Pk nicht zu verlieren, reguliert werden. Die elektrische Zuleitung zum Mittelteil der oberen Platte wird durch eine Nadel gebildet, die durch eine kleine Feder angedrückt wird. Dadurch ist bei jeder Stellung des Schliffes ein sicherer Kontakt gewährleistet. Die Metallschliffe gelangen so gut, daß der Kondensator ein Vakuum von 2 mm ohne Änderung durch 12 Stunden hielt.

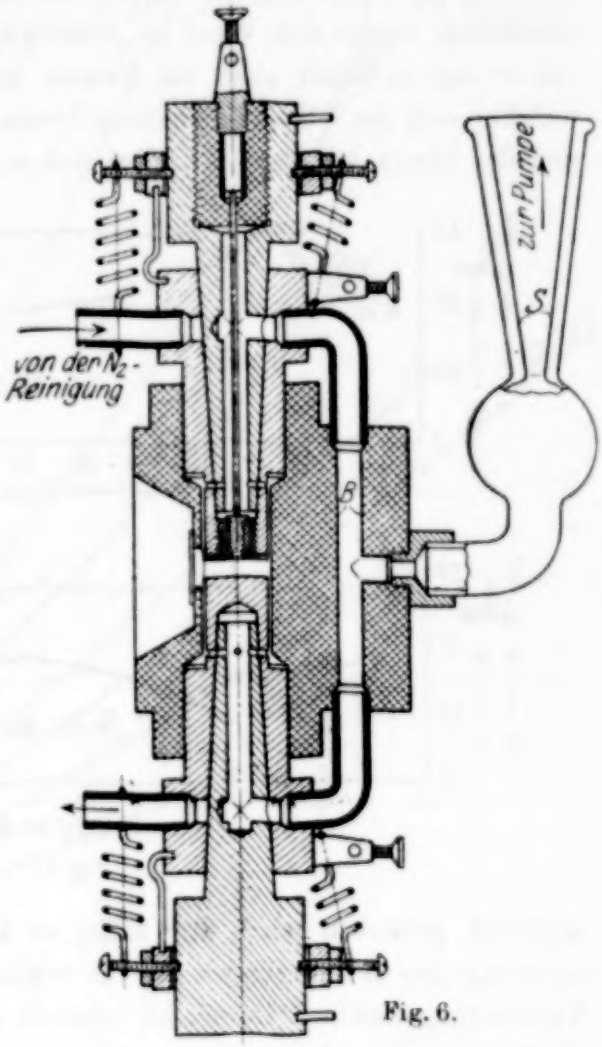


Fig. 6.

Um das Schwanken in der Schwebespannung zu untersuchen, wurden einige Pk möglichst rasch von Atmosphärendruck auf etwa 40 mm Hg

gepumpt, die Löcher sofort geschlossen und mit der Messung begonnen. Die Fig. 7 zeigt das Verhalten zweier solcher Pk. Die Schwebespannung ist bei Unterdruck zunächst eine ganz andere als bei Atmosphärendruck, und zwar ist sie bei dem einen Pk größer, bei dem anderen kleiner geworden. Die Fall- und Steiggeschwindigkeiten ändern sich jedoch im Verlauf der Messung (die Strömung läßt nach), und die Schwebespannung nähert sich allmählich wieder dem Wert bei Atmosphärendruck. Trotz der Änderung von $v$ und $v_s$ bleibt aber die Summe aus beiden oder die Größe $u$, in welcher sich der Strömungsbeitrag herauskürzt, konstant. Da $u = e \cdot B$ und der Druck konstant ist, folgt, daß sowohl die Ladung wie der Radius

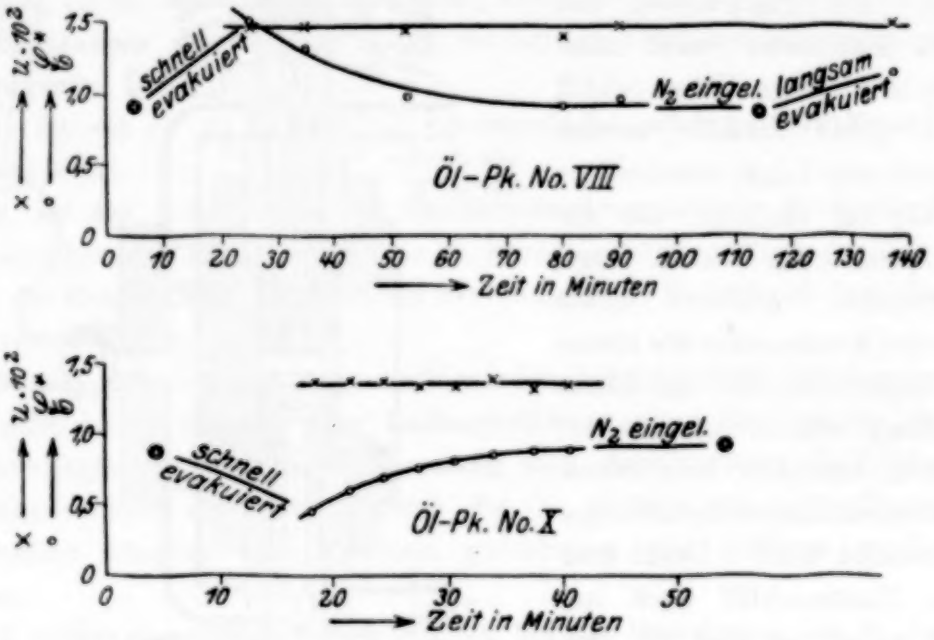



Fig. 7.

konstant geblieben sind, das heißt, es können und sollen für die Berechnung der Abhängigkeit der Beweglichkeit vom Druck die $u$-Werte Verwendung finden. Damit ist zugleich experimentell erwiesen, daß die Unstimmigkeiten der früheren Messungen durch kleine Gasströmungen bei Unterdruck hervorgerufen wurden. Gleichzeitig wurde festgestellt, daß diese Strömungen (die Änderungen der Schwebespannung) am kleinsten sind, wenn das Auspumpen des Gases nicht zu rasch geschieht und während der Messung die Plattenbohrungen kurzgeschlossen waren. Dies ist bei den nun folgenden Messungen immer der Fall gewesen.

a) Die Messungen am Öl. In der schon früher beschriebenen Weise wurden nun 21 Öl-Pk gemessen. Fig. 8 zeigt die Abhängigkeit der $u$ von $l$ bei einigen dieser Pk. Die Beobachtung der Rückkehrpunkte

zeigt, daß diesmal die Forderung der Massenkonstanz sehr gut erfüllt war. Der Strich unter dem Anfangspunkt bedeutet, daß der Rückkehrpunkt nicht getrennt eingezeichnet werden konnte. Die Kurven zeigen durchwegs eine leichte Krümmung nach oben. Um $u_0$ zu bestimmen,

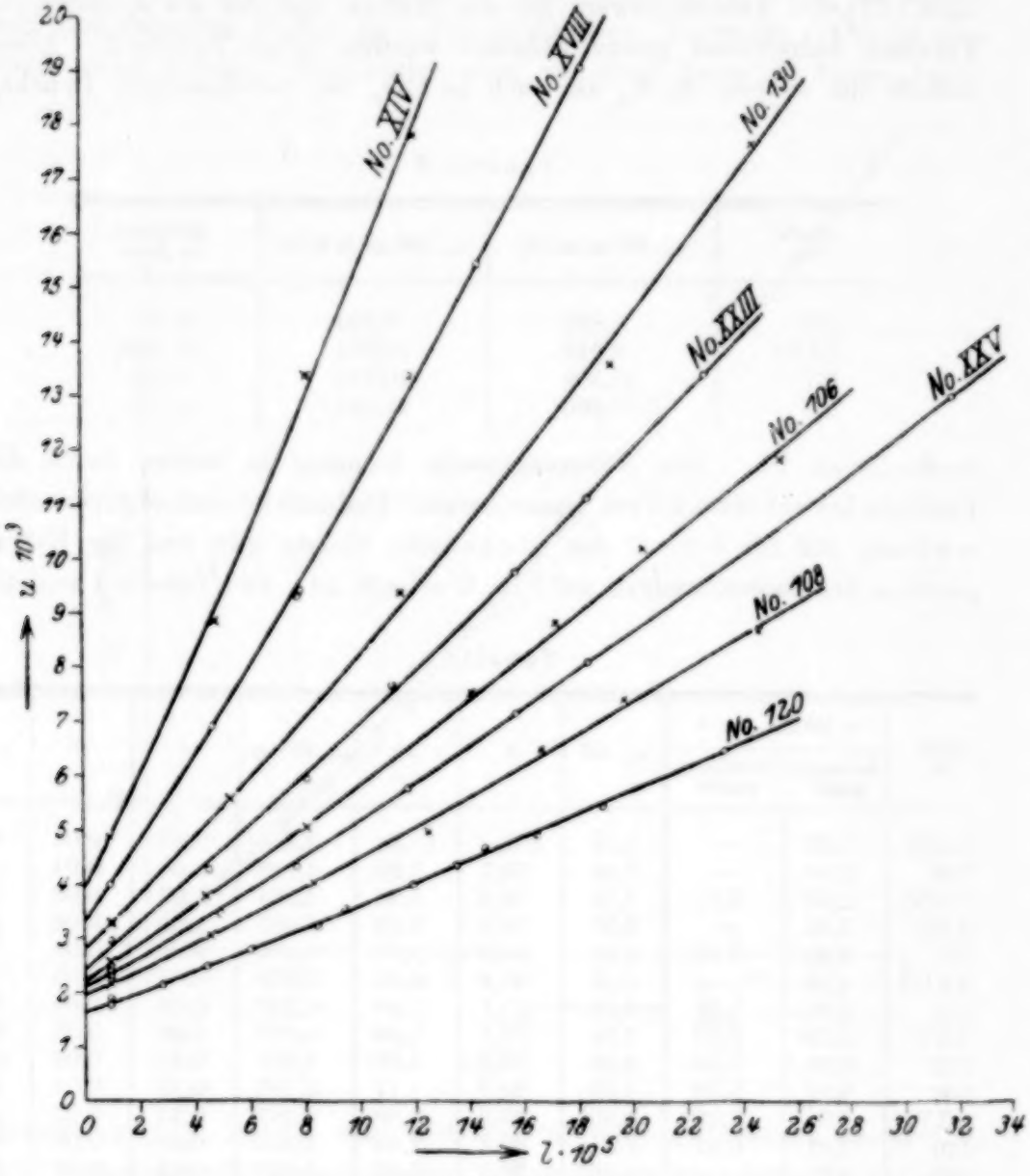



Fig. 8.

muß dieser Krümmung irgendwie Rechnung getragen werden. Das geschieht am einfachsten, indem man statt Geraden Parabeln durch die Beobachtungspunkte legt, die Gleichung (13) also folgendermaßen erweitert:

$$u = u_0 + \beta . l + \gamma . l^2. \qquad (14)$$

Dies würde allerdings folgender Form von $f(l/a)$ entsprechen:

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + \frac{l}{a}\left(A + B\frac{l}{a}\right).$$

Es kommt uns aber vorläufig nur auf die $a_0$ an. Denn diese allein liefern nach (11) den Näherungswert für den Radius, und daß die $a_1$ durch die Parabeln hinreichend genau geliefert werden, zeigt Tabelle 3. Diese enthält die sowohl in $N_2$ als auch in $CO_2$ bei verschiedenen Drucken

Tabelle 3.

| Öl-Pk Nr. | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $N_2$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm in $CO_2$ | Differenz in Proz. |
|---|---|---|---|
| 126 | 7,885 | 7,924 | + 0,5 |
| XXVI | 9,910 | 10,061 | + 1,5 |
| 127 | 10,309 | 10,251 | — 0,6 |
| 125 | 10,960 | 11,047 | + 0,8 |

beobachteten Pk. Die Näherungswerte kommen in beiden durch die Parabeln bis auf etwa 1 Proz. genau heraus. Dadurch ist auch experimentell erwiesen, daß für $l = 0$ das Stokessche Gesetz gilt und die Extrapolation der Beobachtungen auf $l = 0$ erlaubt ist. Die Tabelle 4 enthält

Tabelle 4.

| Öl-Pk Nr. | $v \cdot 10^3$ cm . sec$^{-1}$ | | $u_0 \cdot 10^3$ | $\beta$ | $\gamma \cdot 10^{-4}$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm | $A$ | $B$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anfangspunkt | Rückkehrpunkt | | | | | | | |
| XXIV | 1,83 | — | 3,91 | 102,4 | 11,34 | 3,564 | 0,93 | 0,04 | 4 |
| 203 | 2,44 | — | 3,33 | 79,7 | 7,25 | 4,193 | 1,00 | 0,04 | 6 |
| XVIII | 2,50 | 2,61 | 3,23 | 75,6 | 5,53 | 4,566 | 1,07 | 0,03 | 7 |
| XVII | 3,05 | — | 2,97 | 58,3 | 7,49 | 5,082 | 1,00 | 0,06 | 4 |
| 130 | 3,45 | 3,72 | 2,82 | 50,0 | 3,59 | 5,194 | 0,92 | 0,03 | 6 |
| XXIII | 4,18 | — | 2,41 | 42,8 | 2,14 | 5,478 | 0,97 | 0,03 | 7 |
| 106 | 5,26 | 5,11 | 2,21 | 35,1 | 1,49 | 6,235 | 0,99 | 0,03 | 8 |
| XXV | 5,79 | 6,10 | 2,04 | 30,1 | 1,20 | 6,673 | 0,98 | 0,03 | 8 |
| 122 | 6,36 | 6,34 | 2,02 | 27,6 | 1,76 | 6,981 | 0,95 | 0,04 | 8 |
| 108 | 6,77 | 6,99 | 1,90 | 24,8 | 1,11 | 7,265 | 0,95 | 0,03 | 9 |
| XXVII | 6,69 | 7,12 | 1,93 | 25,2 | 0,59 | 7,287 | 0,95 | 0,02 | 6 |
| 126 | 7,81 | 8,01 | 1,81 | 20,2 | 1,44 | 7,885 | 0,88 | 0,05 | 8 |
| 115 | 8,24 | — | 3,56 | 36,5 | 5,15 | 8,058 | 0,83 | 0,09 | 4 |
| 120 | 9,42 | 9,44 | 3,27 | 38,1 | 1,15 | 8,539 | 1,00 | 0,03 | 13 |
| 118 | 9,45 | 9,65 | 3,31 | 37,4 | 0,78 | 8,599 | 0,97 | 0,02 | 7 |
| 105 | 10,28 | 10,52 | 3,13 | 31,0 | 1,78 | 9,047 | 0,90 | 0,05 | 9 |
| 114 | 11,33 | — | 3,01 | 26,0 | 2,82 | 9,538 | 0,82 | 0,09 | 4 |
| XXVI | 12,05 | 12,46 | 2,84 | 24,8 | 2,00 | 9,910 | 0,86 | 0,07 | 7 |
| 127 | 13,21 | 13,32 | 4,21 | 35,5 | 2,37 | 10,309 | 0,87 | 0,06 | 7 |
| 125 | 14,91 | 14,99 | 5,23 | 43,5 | 1,71 | 10,960 | 0,91 | 0,04 | 7 |
| 119 | 16,38 | 16,39 | 5,15 | 37,6 | 2,76 | 11,510 | 0,84 | 0,07 | 7 |

alle in $N_2$ gemessenen Pk. Die $a_1$ sind so gut, daß hier nirgends Umstellungen gegenüber der Reihe der Fallgeschwindigkeiten $v$ vorkommen. Das Radienintervall ist so weit ausgedehnt, als es eben durch die Versuchsbedingungen möglich war, ohne die Fehler zu stark zu vergrößern. Der Wert der Konstanten $A$ zeigt aber einen deutlichen Gang. Er nimmt mit zunehmendem Radius ab. Die quadratische Form für $f(l/a)$ ist also noch nicht richtig. Wir bilden nun, um diese Form zu finden [siehe

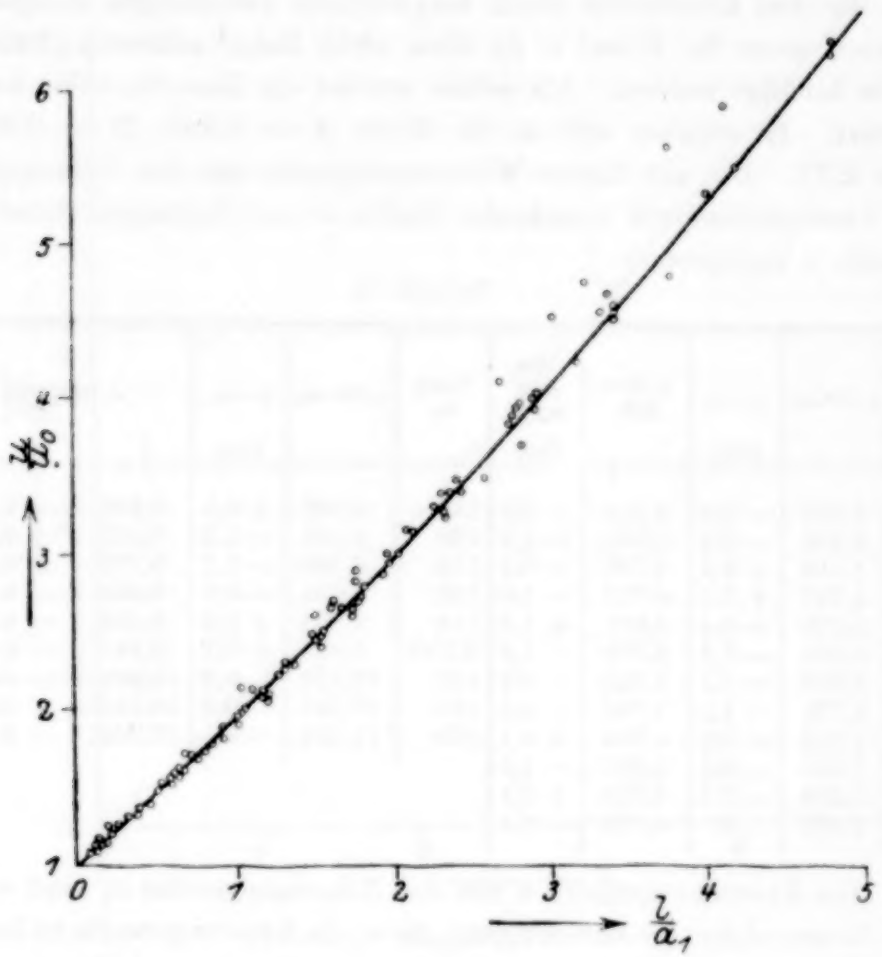



Fig. 9.

Gleichung (12)], wieder $u/u_0$ und $l/a_1$ für jeden gemessenen Punkt. In Fig. 9 sind diese Werte aufgetragen. Daß die Punkte, trotzdem für jeden Pk durch die Bestimmung von $u_0$, $\beta$ und $\gamma$ ein eigenes provisorisches Fallgesetz aufgestellt wurde, so gut in eine Kurve fallen, beweist, daß für alle ein gemeinsames Fallgesetz existiert, bzw. daß die Voraussetzung (1) zutrifft. Die eingezeichnete Kurve zeigt wieder den Verlauf des Millikanschen Gesetzes für Öl in Luft. Die Übereinstimmung der ge-

messenen Punkte ist eine sehr gute, die Krümmung nach aufwärts ist deutlich vorhanden. Ein Gesetz von der Form:

$$f\left(\frac{l}{a}\right) = 1 + \frac{l}{a}(A + Be^{-c\frac{a}{l}}) \qquad \text{(II)}$$

wird also die Beobachtungen sicher gut darstellen. Für die Ermittlung der Konstanten $A$, $B$ und $c$ haben wir 146 Gleichungen, nämlich so viel, wie Punkte im Diagramm der Fig. 9 enthalten sind. Aus diesen wurden nun die drei Konstanten durch langwierigen zweimaligen Ausgleich errechnet, wozu für $B$ und $c$, da diese nicht linear auftreten, Näherungswerte benötigt werden. Als solche wurden die Knudsen-Weberschen benutzt. Es ergaben sich so die Werte $A = 0{,}898$, $B = 0{,}312$ und $c = 2{,}37$. Die mit diesem Widerstandsgesetz aus den Anfangspunkten bei Atmosphärendruck errechneten Radien $a$ und Ladungen $e$ sind in der Tabelle 5 angegeben.

Tabelle 5.

| Öl-Pk Nr. | $a \cdot 10^5$ cm | $a - a_1$ Proz. | $e \cdot 10^{10}$ ESE | Abw. vom Mittel Proz. | Öl-Pk Nr. | $a \cdot 10^5$ cm | $a - a_1$ Proz. | $e \cdot 10^{10}$ ESE | Abw. vom Mittel Proz. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| XXIV | 3,595 | — 0,9 | 4,732 | — 0,6 | 115 | 8,048 | + 0,1 | 9,486 : 2 = 4,743 | — 0,3 |
| 203 | 4,205 | — 0,3 | 4,671 | — 1,9 | 120 | 8,646 | — 1,2 | 9,618 : 2 = 4,809 | + 1,1 |
| XVIII | 4,310 | + 5,9 | 4,746 | — 0,3 | 118 | 8,700 | — 1,2 | 9,772 : 2 = 4,886 | + 2,5 |
| XVII | 4,747 | + 7,1 | 4,709 | — 1,0 | 105 | 9,095 | — 0,5 | 9,528 : 2 = 4,764 | + 0,1 |
| 130 | 5,176 | + 0,4 | 4,821 | + 1,5 | 114 | 9,514 | + 0,3 | 9,454 : 2 = 4,727 | — 0,7 |
| XXIII | 5,607 | — 2,3 | 4,702 | — 1,2 | XXVI | 9,905 | + 0,1 | 9,341 : 2 = 4,671 | — 1,8 |
| 106 | 6,307 | — 1,1 | 4,724 | — 0,7 | 127 | 10,324 | — 0,2 | 14,431 : 3 = 4,810 | + 1,1 |
| XXV | 6,776 | — 1,5 | 4,720 | — 0,8 | 125 | 10,991 | — 0,3 | 19,164 : 4 = 4,791 | + 0,9 |
| 122 | 7,024 | — 0,9 | 4,764 | + 0,1 | 119 | 11,524 | — 0,1 | 19,749 : 4 = 4,937 | + 3,8 |
| 108 | 7,323 | — 0,8 | 4,697 | — 1,3 | | | | | |
| XXVII | 7,338 | — 0,7 | 4,763 | + 0,1 | | | | | |
| 126 | 7,885 | 0 | 4,739 | — 0,4 | | | | | |

Die Abweichungen der $a$ von den Näherungswerten $a_1$ sind so klein, daß daraus wieder die Berechtigung, die $a_1$ als Näherungswerte zu benutzen, hervorgeht. Bildet man nun mit den $a$ die neuen $u_0$ nach Gleichung (11), und wieder die Werte $\frac{u}{u_0}$ und $\frac{l}{a}$, so erhält man das Diagramm der Fig. 10. Die Übereinstimmung der jetzt nach einem gemeinsamen Fallgesetz gerechneten Punkte mit der eingezeichneten Kurve ist diesmal natürlich eine noch bessere als früher. Die Kurve ist nach Gleichung (II) mit den dort angegebenen Werten der Koeffizienten gerechnet und stimmt so gut mit der Millikanschen überein, daß letztere davon nicht getrennt eingezeichnet werden konnte.

Ferner zeigt Tabelle 5, daß die Ladungen der kleinen Pk sehr nahe untereinander gleich sind, daß sie also sicher einen gemeinsamen Mittelwert besitzen. Die Ladungen der größeren Pk sind einfache Vielfache davon, da bei diesen die zur Verfügung stehende Spannung nicht ausreichte, um einfache Ladungen zu messen. Der Grad der Vielfachheit ist nicht willkürlich, sondern ergibt sich bereits aus der Tabelle 4.

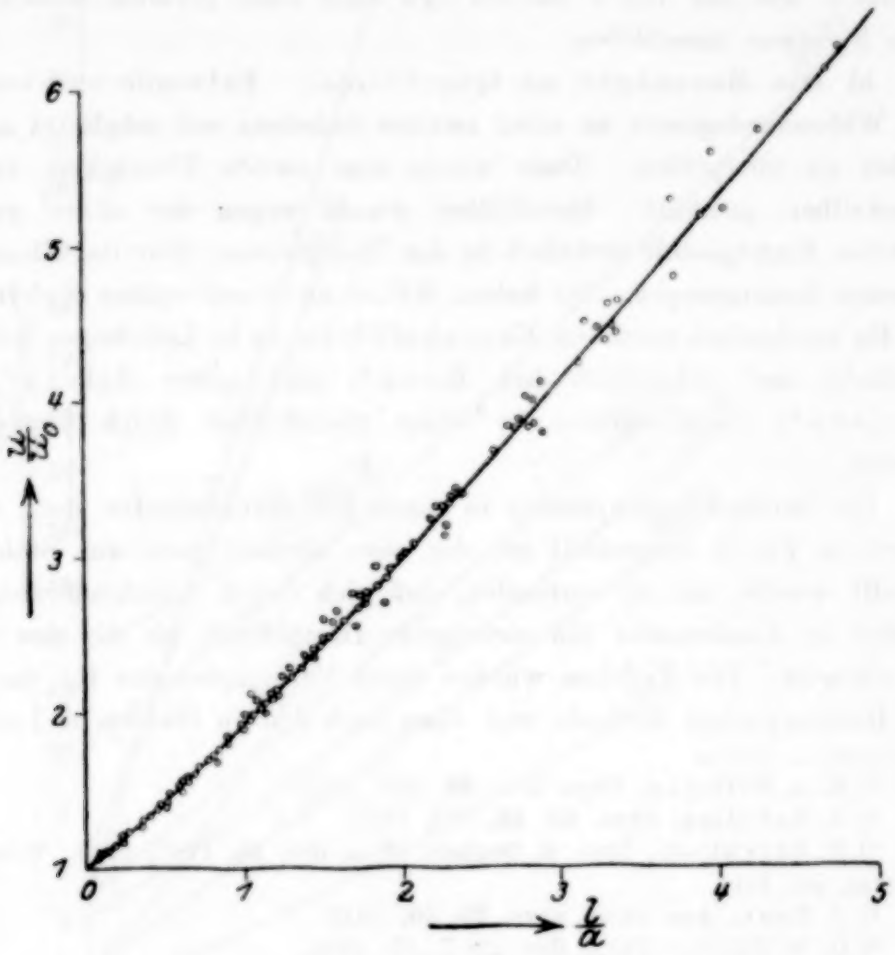



Fig. 10.

Jedesmal, wenn der Grad der Vielfachheit um 1 steigt, zeigt die Reihe der $u_0$, die ja den Ladungen proportional sind, einen Sprung, und nur, wenn wir durch die in Tabelle 5 angegebenen Zahlen 2, 3 oder 4 dividieren, erhalten wir die Reihe der $u_0$ gleichmäßig abnehmend. Die Ladungen aller Pk sind also gleich einer gemeinsamen Grundladung oder ganze Vielfache derselben. Der durch Mitteln gefundene Wert der Elektronenladung ergibt sich zu

$$e = 4{,}758 \cdot 10^{-10}\,\text{ESE}.$$

In der letzten Kolonne der Tabelle 5 sind die prozentualen Abweichungen der Ladungen der einzelnen Pk von diesem Mittelwert enthalten. Da insbesondere der Grad der Genauigkeit für den Wert der inneren Reibung von Stickstoff nicht bekannt ist (für diesen existieren leider keine neueren Messungen), können Fehlergrenzen nicht angegeben werden. Sowohl der Wert der Konstanten des Widerstandsgesetzes $A$, $B$ und $c$, wie der von $e$ können sich nach einer genauen Messung von $\mu$ in $N_2$ etwas verschieben.

b) Die Messungen an Quecksilber. Es wurde nun versucht, das Widerstandsgesetz an einer zweiten Substanz mit möglichst anderer Dichte zu überprüfen. Dazu wurde eine zweite Flüssigkeit, nämlich Quecksilber, gewählt. Quecksilber wurde wegen der sicher gewährleisteten Kugelgestalt mehrfach in den Diskussionen über das Elementarquantum herangezogen. So haben Millikan[1]) und später Schidlof[2]) das Hg mechanisch zerrissen, Ehrenhaft[3]) hat es im Lichtbogen kolloidal zerstäubt und schließlich hat Roux[4]) und später Silvey[5]) und Derieux[6]) die Tröpfchen in einem Siedekolben durch Verdampfen erzeugt.

Die Beobachtungen fanden in einem Schliffkondensator statt, wie er bereits in Fig. 6 dargestellt ist, der aber diesmal ganz aus Stahl hergestellt wurde, um zu vermeiden, daß sich durch Amalgamierung der Platten im Kondensator ein niedrigerer Dampfdruck als der des reinen Hg einstellt. Die Teilchen wurden durch Verdampfen des Hg, das nach der Ramsayschen Methode und dann nach den in Ostwald-Luthers

---

[1]) R. A. Millikan, Phys. Rev. **32**, 349, 1911.

[2]) A. Schidlof, Phys. ZS. **16**, 372, 1915.

[3]) F. Ehrenhaft, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **15**, 1187, 1913; Wien. Ber. **133** [2a], 53, 1914.

[4]) J. Roux, Ann. chim. phys. **29**, 69, 1913.

[5]) O. W. Silvey, Phys. Rev. (2) **7**, 87, 1916.

[6]) J. B. Derieux, Phys. Rev. **11**, 203, 1918. Letzterer hat auch Beobachtungen eines und desselben Tröpfchens bei verschiedenen Gasdrucken angestellt, sie jedoch nicht in diesem Sinne verwertet. Daß bei drei von den angegebenen Pk die Fallgeschwindigkeit bei Unterdruck kleiner war als bei Atmosphärendruck, läßt vermuten, daß hier ebenfalls Strömungen oder Verdampfung eine Rolle gespielt haben. Eine Verdampfung bei langdauernder Beobachtung vermutet auch Derieux aus anderen Gründen. Auch ich habe bei einem Hg-Pk, der bei zwei nahe beieinander liegenden Drucken gemessen wurde, bei Unterdruck eine kleinere Fallgeschwindigkeit erhalten als bei Atmosphärendruck. Lange dauernde Beobachtungen sind eben an Hg, wie auch aus dem Folgenden hervorgehen wird, noch nicht mit der Genauigkeit durchzuführen wie beim Öl. Th. Sexl, ZS. f. Phys. **26**, 371, 1924, hat bei zwei der von Derieux gemessenen Tröpfchen eine Auswertung in dem beim Öl angegebenen Sinne durchgeführt.

Handbuch angegebenen Methoden für die Reinigung von Hg für Normalelektroden gereinigt wurde, in einem Quarzkugelröhrchen hergestellt, wie

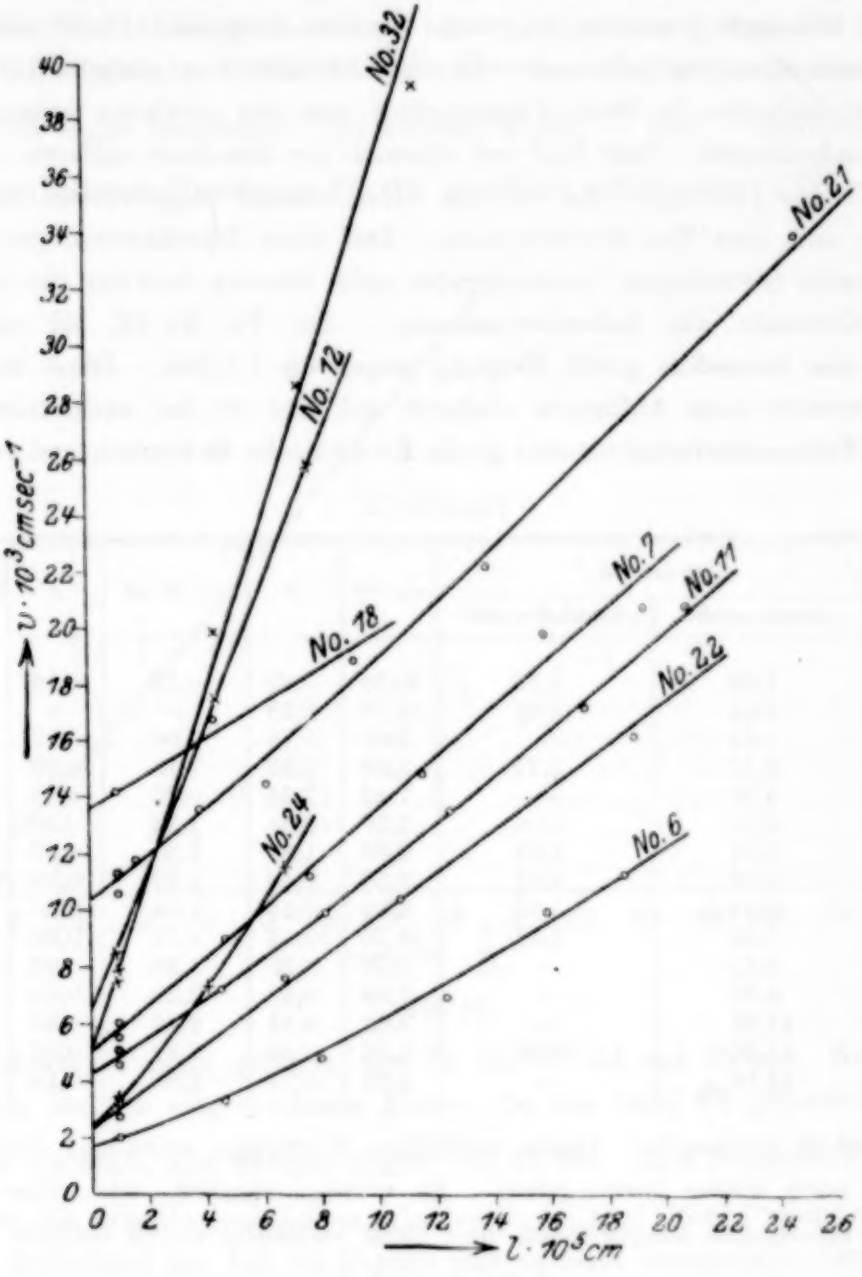



Fig. 11.

dies schon öfters beschrieben wurde[1]). Der Gang einer Beobachtung war derselbe, wie er schon früher beim Öl dargelegt wurde; es stellte sich jedoch heraus, daß einzelne Pk verdampfen, worauf auch ein Zusammen-

[1]) Siehe z. B. Ehrenhaft und Konstantinowsky, a. a. O. S. 813.

schmelzen des letzten Teiles der $N_2$-Reinigung[1]) keinen Einfluß hatte. Wenn ein Pk verdampfte, wurden die Messungen bei Unterdruck erst dann begonnen, wenn seine Fallgeschwindigkeit bei Atmosphärendruck nahezu konstant geworden war. Es wurden insgesamt 15 Pk bei verschiedenen Drucken gemessen. In Fig. 11 sind von einigen die Fallgeschwindigkeiten in ihrer Abhängigkeit von der mittleren freien Weglänge aufgetragen. Das Bild ist diesmal ein durchaus anderes, als es beim Öl der Fall war. Es sei vor allem darauf hingewiesen, daß die Kurven sich zum Teil durchkreuzen. Daß diese Durchkreuzungen nicht etwa durch Strömungen hervorgerufen sein können, beweist die relativ gute Konstanz der Schwebespannung. Die Pk Nr. 12, 24 und 32 zeigen eine besonders große Neigung gegen die $l$-Achse. Diese drei Pk fielen bereits beim Auffangen dadurch auf, daß sie bei verhältnismäßig großer Fallgeschwindigkeit eine große Brownsche Bewegung und geringe

Tabelle 6.

| Hg-Pk Nr. | $v \cdot 10^3$ cm. sec$^{-1}$ | | $u_0 \cdot 10^3$ | $\beta$ | $a_1 \cdot 10^5$ cm | $A$ | $n$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Anfangspunkt | Rückkehrpunkt | | | | | |
| 13 | 1,08 | 1,10 | 30,76 | 7,39 | 0,73 | 0,18 | 2 |
| 6 | 2,01 | 2,02 | 6,61 | 2,15 | — | — | 5 |
| 5 | 2,61 | — | 7,88 | 2,75 | 1,06 | 0,37 | 3 |
| 22 | 3,10 | 2,77 | 8,99 | 2,29 | 1,18 | 0,30 | 5 |
| 24 | 3,28 | — | 7,42 | 12,24 | 0,76 | 1,25 | 2 |
| 8 | 3,72 | — | 2,56 | 0,58 | 1,34 | 0,30 | 4 |
| 17 | 3,94 | 3,63 | 6,80 | 1,86 | 1,36 | 0,37 | 6 |
| 11 | 5,04 | 4,57 | 2,58 | 0,67 | 1,52 | 0,39 | 7 |
| 7 | 5,94 | 5,47 | 2,50 | 0,54 | 1,64 | 0,36 | 5 |
| 32 | 7,85 | 7,52 | 18,70 | 10,44 | 1,71 | 0,96 | 5 |
| 12 | 8,41 | — | 6,55 | 3,30 | 1,85 | 0,93 | 3 |
| 25 | 8,76 | — | 2,33 | 0,49 | 2,06 | 0,64 | 5 |
| 9 | 11,28 | — | 3,63 | 0,44 | 2,46 | 0,30 | 2 |
| 21 | 11,36 | 10,53 | 6,26 | 0,59 | 2,32 | 0,22 | 6 |
| 18 | 14,16 | — | 4,79 | 0,24 | 2,83 | 0,14 | 3 |

Sichtbarkeit zeigten[2]). Dieses auffällige Verhalten wird aus dem Folgenden noch klarer hervorgehen. Es wurden nämlich, wie früher beim Öl, die Messungen ausgeglichen, und zwar vorläufig durch Gerade

$$u = u_0 + \beta . l.$$

[1]) Bemerkt sei, daß die $N_2$-Reinigung in derselben peinlichen Weise ausgeführt wurde, wie sie von F. Ehrenhaft schon öfters angegeben wurde. So wurde auch vor dem Kugelröhrchen noch ein großes Gefäß mit $P_2O_5$ verwendet.

[2]) Nicht unerwähnt will ich lassen, daß Teilchen dieser Art immer erst nach länger andauerndem Erhitzen des Kugelröhrchens in den Kondensator kamen, während die übrigen meist sofort erschienen, wenn die Flamme dem Kugelröhrchen genähert wurde.

Aus $u_0$ errechnet sich wie früher nach (11) der Näherungswert $a_1$ für den Radius, aus $\beta$ die Konstante $A$ des Fallgesetzes. Diese Werte sind in Tabelle 6 enthalten.

Nur die $A$-Werte der drei schon früher erwähnten Pk Nr. 12, 24 und 32 fallen in die theoretischen Grenzen, alle übrigen sind zu klein, zum Teil sogar bedeutend. Es wurden wieder $\frac{u}{u_0}$ und $\frac{l}{a_1}$ berechnet und die so erhaltenen Punkte in Fig. 12 graphisch aufgetragen. Die mit $\times$

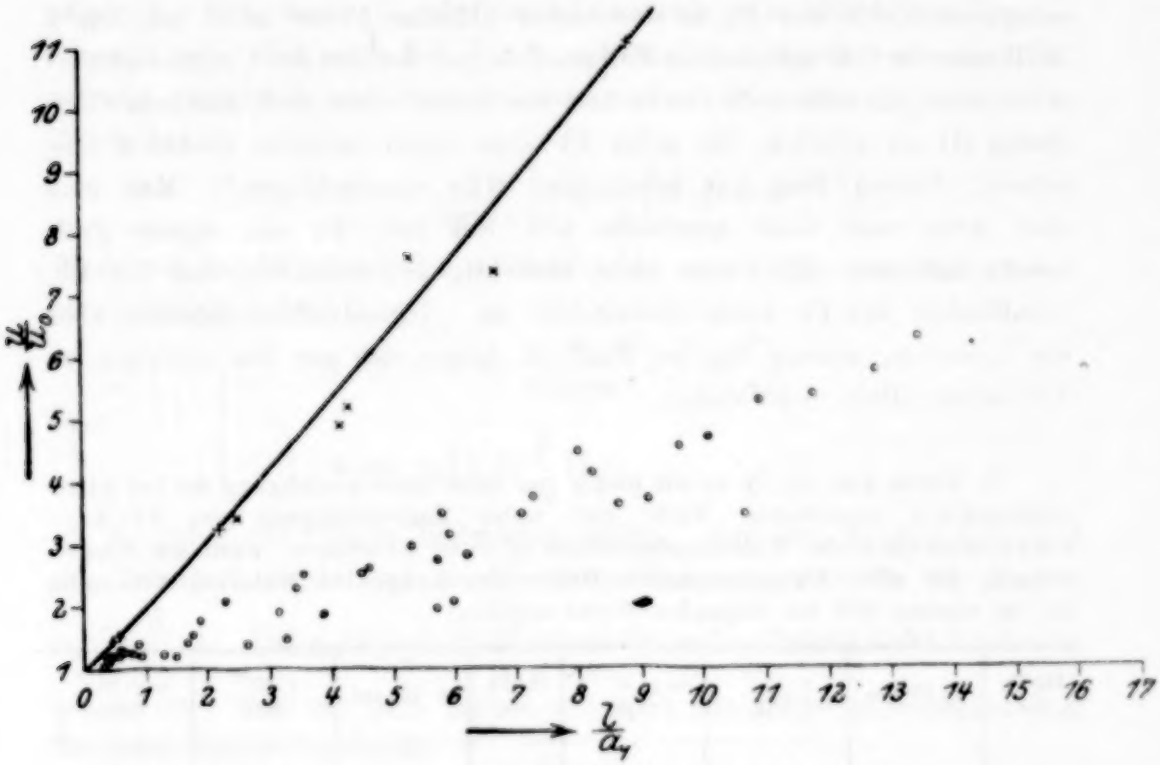



Fig. 12.

bezeichneten Punkte gehören den Pk Nr. 12, 24 und 32 an. Nur diese streuen um die eingezeichnete Kurve, die das beim Öl gefundene Fallgesetz darstellt, alle übrigen liegen viel zu tief. Eine Funktion $f\left(\frac{l}{a}\right)$ zu finden, die alle Beobachtungen wiedergibt, ist hier offenbar nicht möglich.

Auffallend ist, daß die Punkte sich in zwei voneinander durch einen leeren Zwischenraum getrennte Gruppen scheiden. Das prägt sich auch in der Tabelle 6 dadurch aus, daß die $A$-Werte sich in eine Gruppe um 1,0 und eine um 0,3 teilen [1]). Wie oben erwähnt, unterscheiden sich die

[1]) Ähnliche Werte wie die der ersten Gruppe entsprechenden erhielt J. Roux, Ann. chim. phys. **29**, 69, 1913, indem er Hg-Teilchen vom Gas in eine Flüssigkeit fallen ließ.

Pk dieser Gruppen auch durch das optische Bild und durch ihre Erzeugungsart. Die Pk sind also mechanisch nicht gleichwertig. Aus den vorliegenden Beobachtungen scheint zu folgen, daß sie in zwei scharf voneinander getrennte Gruppen zerfallen, doch können erst zahlreichere Beobachtungen entscheiden, ob es zwischen diesen nicht Übergänge gibt.

Jedenfalls ist ein Widerstandsgesetz von der Art der früheren mit der Voraussetzung (I), wenn $\sigma$ die für alle Pk konstante Dichte des kompakten Materials bedeutet, hier nicht verträglich, d. h. eine Berechnung der Größe der Pk in der bisher üblichen Weise nicht möglich [1]). Will man die Gültigkeit eines Fallgesetzes von der Art des Cunninghamschen oder Knudsen-Weberschen annehmen, dann muß man, um Gleichung (I) zu erfüllen, für jeden Pk eine eigene mittlere Dichte $\sigma'$ einsetzen. Diesen Weg hat bekanntlich Bär eingeschlagen [2]) Man muß also, wenn man nicht annehmen will, daß jeder Pk sein eigenes Fallgesetz hat oder daß dieses nicht eindeutig sei, schließen, daß die Beschaffenheit der Pk keine einheitliche sei. Irgendwelche Schlüsse über die Ursachen, warum dies der Fall ist, lassen sich aus den vorliegenden Versuchen allein nicht ziehen.

---

[1]) Würde man die Pk so wie bisher nur unter Berücksichtigung der bei Atmosphärendruck gemessenen Werte und unter Zugrundelegung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes ($f = 0$) berechnen, wozu die Voraussetzung der allen Pk gemeinsamen Dichte des kompakten Materials notwendig ist, so würden sich die folgenden Werte ergeben:

| Hg-Pk Nr. | $a \cdot 10^5$ cm | $e \cdot 10^{10}$ ESE | $mg \cdot 10^{10}$ Dyn | Hg-Pk Nr. | $a \cdot 10^5$ cm | $e \cdot 10^{10}$ ESE | $mg \cdot 10^{10}$ Dyn |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 13 | 0,51 | 1,93 | 0,072 | 7 | 1,46 | 0,97 | 1,739 |
| 6 | 0,77 | 0,59 | 0,259 | 32 | 1,76 | 3,75 | 3,033 |
| 5 | 0,92 | 1,81 | 0,436 | 12 | 1,89 | 4,12 | 3,770 |
| 22 | 0,96 | 2,60 | 0,489 | 25 | 1,93 | 1,31 | 4,025 |
| 24 | 1,11 | 4,28 | 0,758 | 9 | 2,24 | 2,24 | 6,254 |
| 8 | 1,16 | 0,73 | 0,860 | 21 | 2,26 | 3,62 | 6,389 |
| 17 | 1,20 | 2,08 | 0,956 | 18 | 2,55 | 3,30 | 9,230 |
| 11 | 1,40 | 1,01 | 1,517 | | | | |

Die Ladungen sind Subelektronen, wie sie ja unter diesen Voraussetzungen bei Hg schon vielfach errechnet wurden. Die Beobachtungen eines und desselben Pk bei verschiedenen Drucken ergeben aber die Unverträglichkeit der bei dieser Rechnung benutzten Voraussetzungen. Nur die drei schon öfter genannten Pk ergeben auch hier Ladungen von ungefähr $e = 4 \cdot 10^{-10}$ ESE.

[2]) Ein Näherungswert für diese Dichten würde sich z. B. aus den Werten der Tabelle 6 folgendermaßen ergeben: $\sigma' = \frac{9\mu}{2g} \mathfrak{C}^* \frac{\beta^2}{n_0} A^2$, worin $A$ die Konstante des vorausgesetzten Fallgesetzes bedeutet.

**Anhang.** Ohne weiteren Versuchen vorgreifen zu wollen, beschränken wir uns auf die Hypothese, daß auch für die Hg-Pk das beim Öl gefundene Widerstandsgesetz, d. h. also Gleichung (II) gelte. Das bedeutet gleichzeitig, daß die Dichte dieser Pk von der des kompakten Materials abweicht. Ähnliche Betrachtungen wurden bekanntlich von R. Bär[1]) für Beobachtungen an Pk aus festem Material angestellt. Dann erhalten wir durch die Beobachtung eines Pk bei verschiedenen Drucken eine Methode, um sein Gewicht $mg$ und seine Ladung $e$ auch ohne Zuhilfenahme der Gleichung (I), also ohne Annahme über die Dichte zu bestimmen (wie dies auch bei der Berechnung aus der Brownschen Bewegung geschieht), und zwar wiederum durch ein Näherungsverfahren. Wir haben:

$$u = v \cdot B = \frac{e}{6\pi\mu a}\left[1 + \frac{l}{a}\left(A + Be^{-e\frac{a}{l}}\right)\right].$$

Wenn wir das Glied mit der $e$-Potenz, das nur wenig ausgibt, zunächst vernachlässigen, ist:

$$u = v \cdot B = \frac{e}{6\pi\mu a}\left(1 + A\frac{l}{a}\right)$$

oder:

$$u = u_0\left(1 + \frac{\beta}{u_0}l\right),$$

wo $u_0$ und $\beta$ die frühere Bedeutung haben. Aus den Werten $u_0$ und $\beta$ der Tabelle 6 ergibt sich so ein erster Näherungswert für den Radius $a_1 = \frac{\beta}{u_0}A$. Dabei ist auf die Krümmung nach aufwärts nicht Rücksicht genommen. Wir tun dies, indem wir $a_1$ in die $e$-Potenz einsetzen und für jeden Punkt die Größe:

$$r_1 = l\left(A + Be^{-e\frac{a_1}{l}}\right)$$

berechnen. Wir erhalten so eine lineare Beziehung zwischen $u$ und $r$, nämlich:

$$u = u_0 + b \cdot r,$$

worin $b = u_0 \cdot a$. Berechnet man durch Ausgleichsrechnung für jeden Pk $u_0$ und $b$, so ergibt sich daraus ein zweiter Näherungswert $a_2$ für den Radius. Dieses Verfahren noch einmal angewendet, liefert einen dritten Wert $a$. Bis hierher wurde dies tatsächlich für jeden Pk durchgeführt. Bildet man mit diesen Werten $\frac{u}{u_0}$ und $\frac{l}{a}$, so erhält man das Diagramm der Fig. 13. Hier schwanken natürlich alle Punkte um die eingezeichnete

[1]) R. Bär, l. c.

Kurve (das Gesetz II), wie es der Fall sein muß, da die $a$ und $u_0$ so bestimmt wurden, daß sie der Gleichung (II) genügen. Die Ladung ergibt sich aus $a$ und $u_0$ zu $e = 6\pi\mu u_0 a$. Durch Multiplikation mit $\mathfrak{E}^*$ erhält man das Gewicht $mg$. In der folgenden Tabelle sind diese Werte enthalten. Hier sind die Pk in der Reihenfolge ihrer so erhaltenen Radien

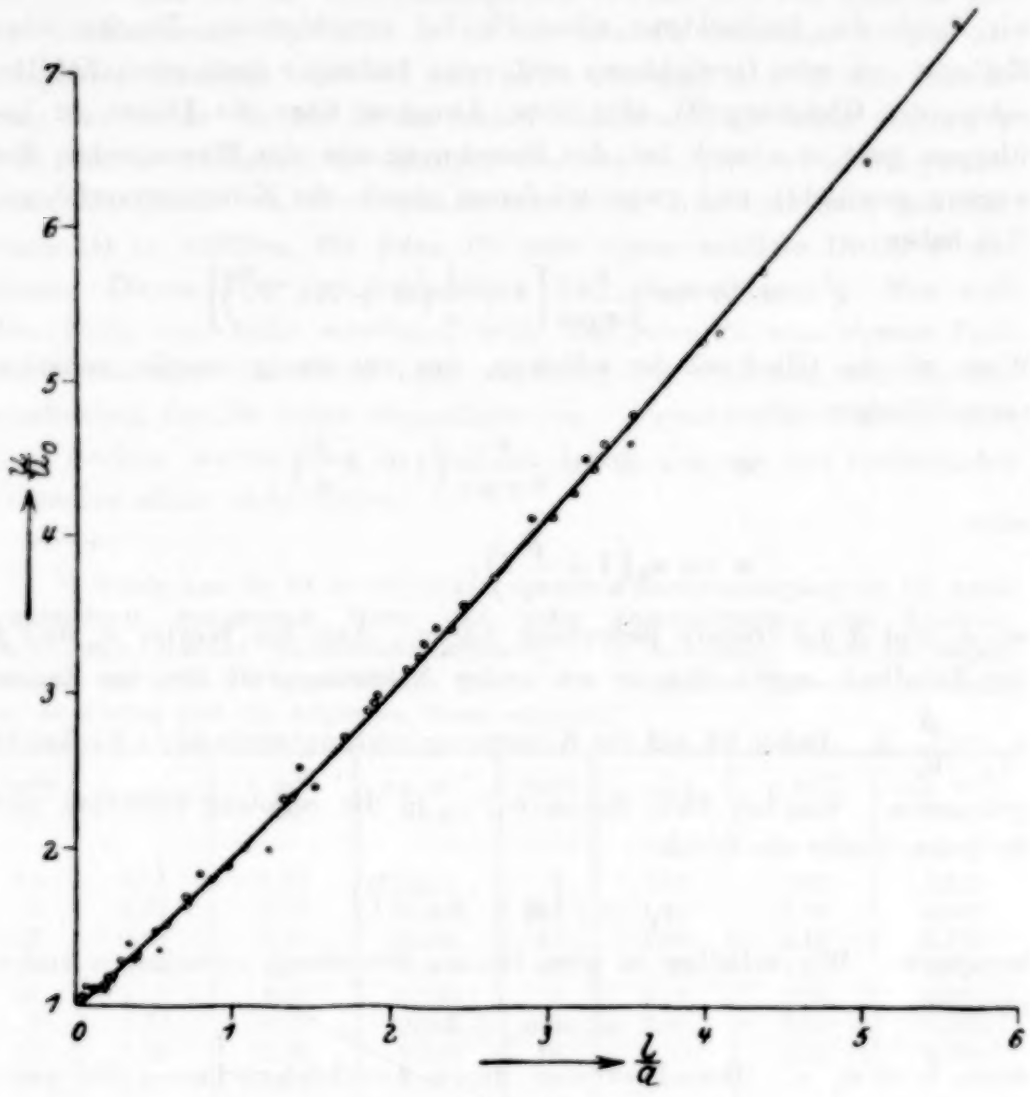



Fig. 13.

aufgeführt, die sich stark von der Reihenfolge in Tabelle 6 unterscheidet. Dieser Radius ist bei den drei Pk Nr. 12, 24 und 32 am kleinsten und nur etwas größer gegenüber den in der Tabelle 6 angegebenen. Das ist natürlich, denn diesmal wurde der Krümmung Rechnung getragen. Die Radien der übrigen Pk sind jedoch bedeutend größer geworden. Die $mg$ wachsen natürlich nicht mit steigendem $a$, da ja die ersteren nicht nach

Tabelle 7.

| Hg-Pk Nr. | $a \cdot 10^5$ cm | $mg_W \cdot 10^{10}$ Dyn | $mg_{Br} \cdot 10^{10}$ Dyn | $\epsilon \cdot 10^{10}$ ESE | $\sigma'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 24 | 1,191 | 0,63 | 0,47 | 4,86 | 9,1 |
| 32 | 2,275 | 4,27 | 6,02 | 5,27 | 8,8 |
| 12 | 2,337 | 4,91 | 5,29 | 5,62 | 9,4 |
| 5 | 3,112 | 2,08 | 2,29 | 8,62 : 2 = 4,31 | 1,7 |
| 13 | 3,948 | 1,18 | 0,78 | 40,68 : 9 = 4,52 | 0,5 |
| 17 | 4,346 | 4,96 | — | 10,82 : 2 = 5,41 | 1,5 |
| 6 | 4,489 | — | — | 12,79 : 3 = 4,26 | — |
| 22 | 4,615 | 3,89 | 5,01 | 15,07 : 3 = 5,02 | 1,0 |
| 11 | 4,657 | 6,63 | — | 4,42 | 1,6 |
| 8 | 4,818 | 5,12 | — | 4,35 | 1,1 |
| 25 | 5,461 | 14,13 | — | 4,60 | 2,1 |
| 7 | 5,470 | 15,50 | — | 5,05 | 2,3 |
| 9 | 7,429 | 24,99 | — | 8,96 : 2 = 4,48 | 1,5 |
| 21 | 11,136 | 42,70 | — | 24,21 : 5 = 4,84 | 0,8 |
| 18 | 17,591 | 79,28 | — | 28,29 : 6 = 4,72 | 0,4 |

Gleichung (I), sondern nur aus dem Fallgesetz [Gleichung (II)] berechnet werden konnten. Bei den kleineren Pk (die stärkere Brownsche Bewegung zeigen) sind auch die $mg_{Br}$ aus der Brownschen Bewegung angegeben. Diese werden bekanntlich ebenfalls ohne die Voraussetzung von (I) gerechnet, sind aber als statistische Rechnungen sehr ungenau, da nur 10 bis 20 Einzelwerte zur Verfügung standen. Immerhin zeigen sie dieselben Sprünge in der Reihenfolge wie die aus dem Widerstandsgesetz berechneten Massen $mg_W$. Die Übereinstimmung ist hier aber eine bedeutend bessere als die mit den Massen, die sich aus den Werten der Tabelle 6 ergeben. Diese weichen um mehrere 100 Proz. ab. Noch schlechter ist die Übereinstimmung mit den Massen, die in der Tabelle der Fußnote 1) auf Seite 266 enthalten sind, die in gewöhnlicher Weise aus nur einem Druck unter Voraussetzung von (I) und der Gültigkeit des Stokes-Cunninghamschen Gesetzes gerechnet wurden.

Die vorletzte Kolonne der Tabelle 7 enthält die Ladungen. Diese schwanken wider Erwarten gut um einen gemeinsamen Mittelwert: $\epsilon = 4{,}738 \cdot 10^{-10}$ ESE. Die Übereinstimmung der Ladungen untereinander kann natürlich keine so gute sein, wie dies früher beim Öl der Fall war. Denn erstens war die Massenkonstanz (siehe die $v$-Werte der Anfangs- und Rückkehrpunkte in Tabelle 6) bei weitem nicht so gut, zweitens mußten Radius und Ladung durch eine Näherungsrechnung ermittelt werden, für welche jeweils nur zwei bis sieben Wertepaare zur Verfügung standen. Der Mittelwert ist aber nur um 0,5 Proz. von dem beim Öl gefundenen verschieden.

Die in der letzten Spalte angeführten mittleren Dichten $\sigma'$, die sich aus den $mg$- und $a$-Werten aus der Beziehung $mg = \frac{4}{3} a^3 \pi \sigma' g$ ergeben, schwanken von 0,4 bis 9,4. Daß die großen Dichten gerade bei den kleinsten Pk auftreten, ist durch die Versuchsanordnung bedingt, da größere Pk solcher Dichten zu schnell fallen würden, um mit genügender Genauigkeit gestoppt werden zu können. Doch weicht dieses Resultat von dem Bärschen insofern ab, als bei Bär alle möglichen Dichten auftreten, während die Pk sich hier nach der Dichte in zwei getrennte Gruppen teilen lassen. Dies entspricht natürlich der bereits früher erwähnten Scheidung durch die $A$-Werte. Zur Entscheidung, ob die Trennung eine vollständige ist, wäre aber eine größere Statistik notwendig. Es muß noch betont werden, daß man bei den drei Pk mit der Dichte 9 mit einer geringen Änderung des vorausgesetzten Fallgesetzes auf die normale Dichte kommen könnte. Dies geht bereits aus der Fig. 12 hervor, da die dort mit $\times$ bezeichneten Beobachtungen, die diesen drei Pk angehören, ein nur wenig von der eingezeichneten Kurve (das am Öl abgeleitete Widerstandsgesetz) abweichendes Fallgesetz liefern würden. Bereits daraus ist zu ersehen, daß die Dichten keinen großen Anspruch auf Genauigkeit machen können.

Die Tatsache, daß die Voraussetzung der Gültigkeit des beim Öl abgeleiteten Widerstandsgesetzes hier zu guter Übereinstimmung mit der Brownschen Bewegung und zu demselben Wert des Elektrons führt, läßt vermuten, daß dieses Widerstandsgesetz auch für diese untereinander stark verschiedenen Pk gelte. Doch kann es nur dann angewendet werden, wenn Beobachtungen bei mehreren Drucken vorliegen, da sonst zur Berechnung von Masse und Ladung der Pk Gleichung (1) unter der Voraussetzung der Dichte des kompakten Materials Verwendung finden muß, eine Voraussetzung, die, wie wir sahen, mit dem Widerstandsgesetz hier nicht vereinbar ist. Wieso aber die bei Anwendung des Widerstandsgesetzes resultierenden kleinen mittleren Dichten bei Quecksilbertröpfchen, welche durch Verdampfen des reinen Hg in trockenem $N_2$-Gas erzeugt wurden, entstehen können, darüber könnten erst spätere Untersuchungen Auskunft geben.

## Zusammenfassung.

In einem eigens für die Zwecke des raschen Evakuierens umkonstruierten Ehrenhaftschen Kondensator gelang es rasch und genau Messungen eines und desselben Teilchens bei verschiedenen Gasdrucken und in verschiedenen Gasen durchzuführen. Dies gibt eine Methode zur

Aufstellung des für die Größen- und Ladungsbestimmung dieser Teilchen wichtigen Widerstandsgesetzes, wenn man annimmt, daß der Korrektionsfaktor der Stokesschen Formel für die Beweglichkeit von Kugeln in Gasen nur eine Funktion von $l/a$ ist und für $l = 0$ gleich 1 wird. Die Messung einer Reihe von Tröpfchen möglichst verschiedener Radien $a$ ergibt rein experimentell den Verlauf dieser Funktion, ohne daß dabei etwas über die Ladung der Teilchen (Gleichheit der Ladungen verschiedener Teilchen untereinander) vorausgesetzt werden muß, weil jedes Tröpfchen (konstantes $a$) bei einer Reihe von verschiedenen Drucken (verschiedenen mittleren freien Weglängen $l$) gemessen wird. Ein erster (sehr guter) Näherungswert für den Radius jedes Teilchens wird dabei durch die Extrapolation der experimentell aufgenommenen Kurven auf $l = 0$ aus der Stokesschen Formel erhalten. Die Beobachtung desselben Teilchens in zwei verschiedenen Gasen weist die Berechtigung dieser Extrapolation und die Gültigkeit der Stokesschen Formel für $l = 0$ nach. Die einzige Voraussetzung ist dabei, daß die Tröpfchen Kugeln von der Dichte des kompakten Materials sind.

Es ergibt sich so durch die Beobachtung von Öltröpfchen in reinem Stickstoff sehr genau das von Millikan unter der Voraussetzung der Existenz des Elektrons für Öl in Luft abgeleitete Widerstandsgesetz. Die Ladungen der verschiedenen Tröpfchen sind untereinander sehr nahe gleich und ihr Mittelwert $e = 4{,}758 \cdot 10^{-10}$ ESE.

Die Beobachtungen an durch Verdampfung in trockenem Gase erzeugten Quecksilbertröpfchen, die übrigens aus nur einem Druck unter weiterer Voraussetzung des Stokes-Cunninghamschen Widerstandsgesetzes zum Teil Subelektronen ergeben würden, führen zu keinem einheitlichen Widerstandsgesetz. Vielmehr weisen die Beobachtungen darauf hin, daß die Partikeln in zwei getrennte Gruppen zerfallen, von denen die einen ungefähr dem beim Öl abgeleiteten Widerstandsgesetz folgen, während die anderen einen nach den bisherigen theoretischen Erwägungen viel zu niedrigen Korrekturfaktor liefern würden. Ob die Gruppen einheitlich und scharf voneinander getrennt sind oder ob Übergänge vorhanden sind, muß ausführlicheren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Anhangsweise wurde versucht, das beim Öl gefundene Widerstandsgesetz auch hier als gültig anzunehmen. Dann ergeben die Beobachtungen eines und desselben Teilchens bei verschiedenen Drucken eine Methode, um Gewicht und Ladung dieses Teilchens zu berechnen, ohne die früher erwähnte Voraussetzung machen zu müssen. Die so bestimmten Massen

stimmen jetzt mit den aus der Brownschen Bewegung errechneten, soweit dies zu erwarten ist, überein. Die Ladungen besitzen dann einen gemeinsamen Mittelwert, der von dem am Öl gefundenen Wert nur um 0,5 Proz. abweicht. In den sich aus den Massen und Radien ergebenden mittleren Dichten prägt sich die schon erwähnte Gruppenbildung wiederum aus, und zwar in der Weise, daß die Teilchen der einen Gruppe ungefähr normale Dichte zu besitzen scheinen, während die anderen Dichten um 1 bis 2 zu liegen scheinen. Für die Deutung der Möglichkeit dieser mittleren Dichten lassen die vorliegenden Versuche allein keinen Schluß zu.

Aus dem III. physikalischen Institut der Universität Wien.

# Über den Mechanismus der Quantenbeziehung in der schwarzen Strahlung.

Von **Satyendra Ray** in Lucknow (Indien).

(Eingegangen am 9. März 1925.)

Daß in einer Lichtwelle das Verhältnis zwischen der Amplitude und der Wellenlänge konstant sein muß, hat Verf. schon auf zwei verschiedenen Wegen bewiesen (ZS. f. Phys. **8**, 113 u. 143, 1921), und daß dieses Resultat in der Bohrschen Atomhypothese enthalten ist, ist auch in einer Notiz in Nature (**110**, 215, 1922) gezeigt worden. Das nämliche Resultat ist hier wieder aus thermodynamischen Betrachtungen auch für Wärmewellen festgestellt worden.

In einer adiabatischen Ausdehnung der schwarzen Strahlung ist

$$\lambda\Theta = \text{const}$$

oder

$$\Theta = k\nu. \tag{1}$$

Die dimensionale Ähnlichkeit dieser Gleichung mit der Quantenbeziehung

$$A = \lambda\nu$$

ist sehr inhaltsvoll.

Wir definieren die Temperatur einer Gasmenge durch die Gleichung

$$\frac{3}{2} R_0\Theta = \frac{1}{N}\sum_1^N \frac{1}{2} m_1 v_1^2. \tag{2}$$

wobei $v$ die momentane Geschwindigkeit, $N$ die Loschmidtsche Zahl und $R_0$ die Gaskonstante bedeuten. Infolge des großen Wertes von $N$ ergibt die Wahrscheinlichkeitstheorie einen Wert der $\sum_1^N$, welcher von der Zeit unabhängig ist.

Wenn $m$ für verschiedene Partikeln verschieden ist, so verlangt die Gleichheit der Temperatur einer Partikel mit derjenigen einer anderen, daß das Zeitintegral der kinetischen Energie jeder Partikel, dividiert durch die Zeit, denselben Wert für alle Partikeln haben muß. Oder

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau \frac{1}{2} m_1 v_1^2 dt = \text{const} = \frac{3}{2} R_0\Theta. \tag{3}$$

Man beachte, daß es notwendig ist, daß die Zeitgrenzen der Integration für alle Partikeln dieselben sein müssen. In der kinetischen Theorie der Materie ist eine Sekunde als ein großer Zeitabstand anzusehen und deshalb ist es empfehlenswert, die Gleichung (3) in folgender Weise zu schreiben:

$$\int_0^1 \frac{1}{2} m_1 v_1^2 dt = \frac{3}{2} R_0\Theta. \tag{4}$$

Für die Temperatur des Äthers werden wir annehmen, daß er erstens eine körnige Struktur besetzt, wobei die Körner unendlich kleiner sind als die Elektronen[1]), und daß zweitens die Energie der schwarzen Strahlung von einer schwingenden Gestalt ist, deren Wert ausgedrückt ist durch die Gleichung[2])

$$E = \frac{1}{2}(a\dot{\Phi}^2 + b\Phi^2).$$

Für Ätherpartikeln haben wir dann

$$\int_0^1 \frac{1}{2} m_1 v_1^2 \, dt = \nu \int_0^\tau \frac{1}{3} m_1 v_1^2 \, dt = \nu \cdot 2 m_1 \frac{\pi^2 a^2}{\tau^2}, \tag{5}$$

wobei $a$ die Amplitude, $\tau$ die Periode und $\nu$ die Schwingungszahl der periodischen Bewegung der Ätherpartikeln bedeutet. Wenn man die Temperatur mit der kinetischen Energie der periodischen Bewegung identifiziert, so erhält man

$$2\nu m_1 \frac{\pi^2 a^2}{\tau^2} = \frac{3}{2} R_0 \Theta. \tag{6}$$

Aus dem thermodynamischen Resultat finden wir für eine adiabatische Änderung

$$\frac{4}{3} \nu m_1 \pi^2 \frac{a^2}{\tau^2} = R_0 k \nu$$

oder

$$\frac{a^2}{\tau^2} = \frac{3 k R_0}{4 m_1 \pi^2}. \tag{7}$$

Dies Resultat bedeutet, daß das Volumen oder die Temperatur einer Strahlung keinen Einfluß auf das Verhältnis zwischen der Amplitude und der Schwingungsperiode für die verschiedenen Strahlungskomponenten hat, oder aber daß die Verhältnisse zwischen der Amplitude und der Wellenlänge konstant sind:

$$\frac{a^2}{\lambda^2} = \text{const} = \frac{3 k R_0}{4 m_1 \pi^2 c^2}. \tag{8}$$

Schwarze Strahlungen sind daher geometrisch gleich.

[1]) Siehe „On the equivalent shell of a circular current", Phil. Mag. **39**, 144, January 1920. In einer freundlichen Kritik teilte Herr Prof. R. A. Millikan folgendes mit: I am altogether in agreement with you that the particle of electricity in free ether may not be identical with the electron. Indeed I should make the statement more emphatic and say that it is scarcely conceivable that the well known entity which we call the electron can exist as a constituent of free ether. I am not at all surprised therefore that your analysis of the phenomena of induction brings you to a magnitude which is infinitely small in comparison with the electron.

[2]) Vgl. Jeans, Dynamical Theory of Gases, 3. Aufl., § 485.

Diese „Similarität“ [1]) für Lichtwellen hat Verf. schon auf zwei verschiedene Arten bewiesen (ZS. f. Phys. **8**, 113 u. 143, 1921), und die nämliche Similarität ist hier wieder aus thermodynamischen Betrachtungen auch für Wärmewellen festgestellt. Auch hier muß man daran erinnern, daß die Gleichung (8) aufgebaut ist auf dem Dopplerschen Prinzip, indem man die Unveränderlichkeit der Verhältnisse $a/\lambda$ annehmen muß, so daß man die Unveränderlichkeit der Lichtgeschwindigkeit aufrecht erhalten kann, wie Verf. es anderswo gezeigt hat. Daher ist es gar nicht zu verwundern, daß unsere mathematische Entwicklung uns wieder die zur Grundlage genommene Annahme liefert, weil wir diese Annahme anfangs in die Maschine hineingelegt haben.

Um die Gleichung (8) zu erhalten, machen wir außer den zwei schon früher erwähnten eine dritte Annahme: nämlich daß die Schwingungsfrequenz einer Ätherpartikel während einer Sekunde konstant bleibt. Aber weil bei jedem Frequenzwechsel zwischen Partikeln die Bedingung herrschen muß, daß der Energieinhalt in einer bestimmten Frequenz von der Zeit unabhängig ist, folgt die Gültigkeit dieser Annahme.

In dieser Beziehung ist zu bemerken, daß nach einem Vorschlag von Campbell [2]) (hinsichtlich der Möglichkeit der Erklärung der Energieverteilung in der schwarzen Strahlung) diese Energieverteilung durch eine einzuführende Bedingung über die geometrische Ähnlichkeit der Wärmewellen herbeizuführen wäre. Diesen Vorschlag habe ich im vorgehenden auszuführen gesucht.

Department of Physics, Lucknow University, 12. Februar 1925.

---

[1]) Daß diese Similarität in der Bohrschen Atomtheorie enthalten ist, ist auch in einer Notiz in Nature gezeigt.

[2]) Campbell, Modern Electrical Theory, 3. Aufl., § 98, S. 234: „The eminently reasonable basis of Jeans theory would have been accepted if an alternative theory of exceptional boldness and brilliance had not been proposed by Planck.

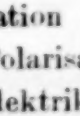
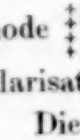
Before considering this theory it may be noted that there is one other assumption on which the arguments of § 97 are based that might be denied. It has been assumed that each of the forms of radiation, possessing different frequencies, which can exist in the enclosure represent independant degrees of freedom ... If — to take an extreme case — these disturbances were all similar and emitted at regular intervals the relative intensities of the terms of the (Fourier) series into which they could be resolved would be wholly determined by that nature and interval ... The possibility of escaping in this direction from the difficulties which have been met does not appear to have been considered“.

# Über die permanente Polarisation der festen Dielektrika[1]).

Von **S. Mikola** in Budapest.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 2. April 1925.)

Die Widersprüche, welche in der Theorie der dielektrischen Nachwirkung, ferner in der Deutung der Erscheinungen des zerlegbaren Kondensators und der Leitungsanomalien der Dielektrika vorkommen, haben den Verfasser dazu bewogen, die Frage ganz allgemein aufzuwerfen, unter welchen Bedingungen die dielektrischen Stoffe permanent polarisiert werden. Durch eine einfache Untersuchungsmethode wurde gefunden, daß im elektrischen Felde die Dielektrika fast immer in irgendwelcher Weise permanent polarisiert werden und daß bei den typischen dielektrischen Stoffen diese Polarisation monatelang bestehen kann. Es war also klar, daß hier eine allgemeine, bisher nicht genügend gewürdigte Erscheinung vorliegt. In dieser Mitteilung werden die verschiedenen Arten der permanenten Polarisation beschrieben und die Bedingungen ihres Entstehens erörtert.

Es wurde die Frage untersucht, unter welchen Bedingungen die dielektrischen Stoffe permanent polarisiert werden. Zu diesem Zwecke wurden plattenförmige Stoffe in ein elektrisches Feld gelegt und die Versuchsbedingungen zwischen weiten Grenzen geändert. Im Laufe der Beobachtungen hat sich sehr charakteristisch gezeigt, daß zwei entgegengesetzte permanente Polarisationen vorkommen. In dem einen Falle ist die Polarität des Dielektrikums der Polarität der Elektroden entgegengesetzt gerichtet (also: Anode  Kathode). Diese permanente Polarisation wird hier aus Gründen, welche weiter unten erhellen, innere Polarisation genannt. In dem anderen Falle ist die Polarität des Dielektrikums mit der Polarität der Elektroden gleichgerichtet (also: Anode  Kathode). Diese permanente Polarisation wird hier äußere Polarisation genannt.

Die beiderseits liegenden ungleichnamigen Ladungen der polarisierten Platten wurden ebenso wie es bei dem Elektrophor üblich ist, mit einem Probescheibchen bestimmt. Die polarisierte Platte wurde auf eine geerdete Metallfläche gelegt, das Probescheibchen auf die obere freie Fläche gesetzt, für einen Augenblick geerdet, dann abgehoben und die Ladung mit einem Elektrometer bestimmt. Dieses Verfahren ist mit einer Vergrößerung der Spannung verknüpft, die Ladungsschicht der Platte

[1]) Auszug aus Mitteilungen, vorgelegt der ungar. Akademie der Wissenschaften.

und das Probescheibchen müssen nämlich als die Belegungen eines Kondensators betrachtet werden, dessen Dielektrikum die dazwischen vorhandene dünne Luftschicht ist. Wird das Probescheibchen abgehoben, so vermindert sich die Kapazität und die Spannung nimmt zu. Alle unten folgenden Angaben beziehen sich auf Probescheibchen von 6,5 cm Durchmesser.

Zum Einlegen der dielektrischen Platten in das elektrische Feld wurde ein neuer Luftkondensator konstruiert, dessen Elektroden (Durchmesser 9 cm) horizontal gerichtet sind. Die Platten werden durch drei Ebonitsäulen getragen.

In den meisten Fällen wurden die Versuche mit 0,2 bis 3 mm dicken Platten vom 12 bis 15 cm Durchmesser angestellt und nur in besonderen Fällen kamen solche von größerer Dicke zur Verwendung.

## I. Die innere permanente Polarisation.

Wird eine gewöhnliche Spiegelglasplatte in ein z. B. $\frac{8000 \text{ Volt}}{1 \text{ cm}}$ starkes Feld gebracht und 1 bis 2 Minuten lang exponiert, so zeigt die Platte nach der Herausnahme eine innere permanente Polarisation. Wir können mit dem Probescheibchen von der einen Seite positive, von der anderen Seite negative Ladungen bis 5000 Volt bekommen.

Es wurde gefunden, daß diese Polarisation von der Beschaffenheit der Oberflächen (matt oder glatt) unabhängig ist, daß sie Verunreinigungen nicht zugeschrieben werden und daß dabei die Oberflächenleitung keine Rolle spielen kann. Die verschiedenen Glassorten weisen aber große Unterschiede auf. Man findet gewöhnliche Glassorten, die nicht polarisierbar sind. Von den Gläsern des Glaswerks Schott und Gen., welche mir liebenswürdig kostenfrei zur Verfügung gestellt wurden, besitzen die Nummern 17490, 19050, 19207 eine geringe, die Nummern 11690, 15119, 16024, 17888 und 19885 entweder gar keine oder kaum bestimmbare innere Polarisierbarkeit.

Es wurde ferner gefunden, daß es auch zweierlei Paraffinsorten gibt solche, die innerlich polarisierbar und solche, die nicht polarisierbar sind und es wurde auch festgestellt, daß die Polarisierbarkeit durch drei Vorgänge, nämlich 1. durch Erwärmen des Paraffins beim Schmelzen weit über den Schmelzpunkt, 2. durch Bestrahlung mit Röntgenstrahlen, 3. durch Erhöhung der Temperatur über 26° C hervorgerufen wird.

Wird das Paraffin in der Weise geschmolzen, daß dabei der Schmelzpunkt (50 bis 52° C) nur um einige Grade überschritten wird, so sind

die gegossenen Platten nicht polarisierbar. Wird aber das Material vor dem Guß weit über den Schmelzpunkt — bis 200° C — erwärmt, wir wollen diesen Vorgang Überhitzung nennen, so sind die gegossenen Platten polarisierbar.

Bestrahlt man die Paraffinplatte mit nicht filtrierten Röntgenstrahlen, so tritt die Komplikation ein, daß die Platte schon infolge der Bestrahlung eine starke äußere Polarisation annimmt. Wenn wir diese Polarisation durch geeignete Mittel entfernen, so ist die Platte polarisierbar. Bei Benutzung filtrierter Strahlen entsteht diese Komplikation nicht, ja, die Polarisation verschwindet sogar, wenn die Platte eine solche gehabt hat. Gewöhnlich genügt es, drei Minuten lang zu bestrahlen.

Die durch Überhitzung polarisationsfähig gewordene Platte behält ihre Eigenschaft unbeschränkt lange bei, die durch Röntgenstrahlen polarisierbar gewordene Platte verliert ihre erworbene Eigenschaft mit der Zeit. Es wurde ferner festgestellt, daß alle drei oben erwähnten Vorgänge die Leitfähigkeit des Paraffins vergrößern. Für die Röntgenstrahlen war diese Erscheinung schon durch Röntgen[1]) festgestellt und ähnliche Erscheinungen wurden auch später mehrmals untersucht[2]).

Es hat sich ferner gezeigt, daß bei gewöhnlicher Zimmertemperatur außer den schon erwähnten Stoffen noch Wachs, Stearin, Kochsalz, Gips die Eigenschaft haben, innerlich polarisiert werden zu können. Alle übrigen, als gute Isolatoren bekannten Medien, wie Ebonit, Schwefel, Glimmer, Siegellack, Kolophonium und die schon erwähnten Schottschen Gläser können bei Zimmertemperatur keine innere Polarisation annehmen. Alle innerlich polarisierbaren Medien haben eine 100- bis 10000mal größere Leitfähigkeit, als die nicht polarisierbaren.

Übrigens hat die innere Polarisation bei allen polarisierbaren Medien die gleichen Eigenschaften. Sie nimmt mit der Expositionszeit zu, bis sie einen konstanten Betrag erreicht. Man kann dies aus der Fig. 1 ersehen, die Angaben wurden an 3,25 mm dicken, in $\frac{+\ 7000\ \text{Volt}}{0{,}8\ \text{cm}}$ starkem Felde exponierten Spiegelglasplatten beobachtet. Die innere Polarisation ist ferner der erregenden Feldstärke proportional, aber nur bis zu einem gewissen Grenzwert derselben, welcher von der Luftfeuchtigkeit abhängt.

Alle Eigenschaften der inneren Polarisation zwingen uns die Ursache ihres Entstehens in freien Ionen zu suchen. Wir müssen daher annehmen,

[1]) Ann. d. Phys. **64**, 1, 1898.
[2]) Bialobjeski, C. R. **149**, 279, 1909.

daß alle innerlich polarisierbaren Medien ionisiert sind. Das elektrische Feld trennt die im Stoffe sitzenden freien Ionen und macht sie beweglich. Demzufolge bewegen sich die positiven in der Richtung des Feldes, die negativen in entgegengesetzter Richtung im festen Stoffe ebenso, wie in den Elektrolyten oder in ionisierten Gasen[1]). Demzufolge entsteht aber in der Nähe der Anode ein Überschuß der negativen und in der Nähe der Kathode ein Überschuß der positiven Ionen ebenso, wie bei den ionisierten Gasen; ein Unterschied besteht nur insofern, daß bei unserem Versuch die Elektroden den Stoff im allgemeinen nicht berühren. Da wir die Beweglichkeit der Ionen in festen Stoffen als sehr klein annehmen müssen, ist erklärlich, daß die gewonnene Verteilung auch nach Verschwinden des

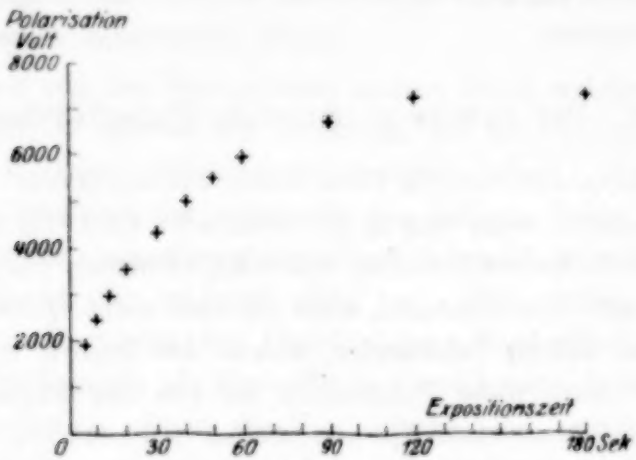



Fig. 1.

äußeren Feldes aufrechterhalten wird. Die innere Polarisation ist also eine direkte Folge der Leitfähigkeit des Mediums. Der Leitungsvorgang und der polarisierende Vorgang sind eigentlich ein und dasselbe.

Wir wollen zum Schlusse einen wohlbekannten Versuch nach unseren Gesichtspunkten erklären. Wir stellen die Elektroden des Luftkondensators auf 26 mm Entfernung und verbinden die eine Elektrode mit einem aperiodischen Elektrometer, die andere mit der Spannung. Das Elektrometer zeigt einen Ausschlag $V_1$, welcher der dielektrischen Polarisation in der Luft proportional ist. Jetzt schieben wir zwischen die Elektroden, ohne sie zu berühren, eine 24 mm dicke ionisierte Paraffinplatte. In demselben Augenblick springt der Zeiger auf den größeren Wert $V_2$. Das zeigt, daß die dielektrische Polarisation im Paraffin größer ist als in der Luft. Aber der Zeiger bleibt über dem Skalenteil $V_2$ nicht stehen,

[1]) Ähnliches wurde auch bei flüssigen Dielektrika beobachtet. Schweidlers Referat in Graetz' Handb. d. Elek. u. d. Magn.

sondern bewegt sich allmählich weiter und hält nur nach Ablauf von 1 bis 2 Minuten bei einem neuen Skalenteil $V_3$ an. Diese allmähliche Vergrößerung des Ausschlages wurde bisher einer Veränderung der Dielektrizitätskonstante zugeschrieben, aber es ist klar, daß sie eine einfache Folge der sich allmählich ausbildenden inneren Polarisation ist. Wir schalten nun die Spannung aus, der Zeiger fällt nicht auf 0 zurück, sondern auf Skalenteil $V_4$. Dies hat man bisher einer dielektrischen Nachwirkung zugeschrieben, aber es ist wieder ganz klar, daß dies durch die permanent verbleibende innere Polarisation verursacht wird. Tatsächlich findet man, daß $V_3 - V_2$ gleich $V_4$ und proportional der permanenten Polarisation ist. Die scheinbare Vergrößerung der Dielektrizitätskonstante, die dielektrische Nachwirkung und die innere Polarisation sind identische Vorgänge.

## II. Die äußere permanente Polarisation.

1. Polarisation durch Oberflächenionisation. Es geschieht etwas ganz anderes, wenn man in das elektrische Feld eine nicht ionisierte Platte (Ebonit, Schottsches Glas, Schwefel, Glimmer, Siegellack, Kolophonium) bringt. Man bekommt, wenn die Luft nicht zu trocken ist, eine ziemlich starke äußere Polarisation, welche der inneren entgegengesetzt gerichtet ist. Auch diese Polarisation ist von der Expositionszeit abhängig. So wurde an einer 2,6 mm dicken Schottschen Glasplatte im $+\ 10000\ \frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ starken Felde bei 68 Proz. relativer Luftfeuchtigkeit folgende Polarisation gewonnen:

| Expositionszeit in Sekunden . . . | 1 | 5 | 15 | 30 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|
| Ladung des Probescheibchens in Volt | − 2000 | − 7600 | − 12000 | − 14000 | − 20000 |
| | 0 | + 1500 | + 3500 | + 7600 | + 10800 |

Man könnte diese Polarisation als die Ablagerung der in der Luft vorhandenen Ionen erklären, aber dann müßten verschiedene Platten unter gleichen Umständen gleich große Polarisation zeigen. Der Versuch zeigt aber das Gegenteil. Man kann ferner sehr gut beobachten, daß diese Polarisation von der Luftfeuchtigkeit abhängt: in sehr trockener Luft wird auch in stärkeren Feldern nach längerer Expositionszeit keine oder fast keine Polarisation erzeugt, hingegen lagert sich in feuchter Luft schon in verhältnismäßig schwachen Feldern in kurzer Expositionszeit eine starke Polarisation ab. Diese Erfahrung wäre daher ein fast greifbarer Beweis dessen, daß

die feuchte Luft besser leitet als die trockene. Das wäre aber ein Widerspruch gegen die bisherigen Erfahrungen. Tatsächlich hat es sich herausgestellt, daß hier noch ein mitwirkender Faktor seine Rolle spielt. Man exponiere in trockener Luft z. B. eine alte oxydierte Ebonitplatte oder eine matt geschliffene Schottsche Glasplatte. Wenn man sieht, daß sie sich entweder gar nicht oder nur schwach polarisiert, so stecke man sie in Wasser, wische sie ab und lege sie wieder in dasselbe Feld: man wird sehen, daß nun eine starke äußere Polarisation entsteht. Die Ursache der äußeren Polarisation liegt daher nicht in dem Wasserdampfgehalt der Luft, sondern in dem Wassergehalt des Dielektrikums. Man kann durch diese Methode ein Maß für die Hygroskopie des betreffenden Stoffes bekommen und es ist möglich, daß man in dieser Weise auch die Adsorption anderer Gase und Dämpfe untersuchen könne.

Wenn wir nun den Mechanismus suchen, durch welchen diese Polarisation entsteht, so müssen wir bedenken, daß der dielektrische Stoff im elektrischen Kraftfeld dielektrisch polarisiert wird. Diese Polarisation entsteht und verschwindet zwar mit dem äußeren Felde, aber durch sie wird der Stoff in einen Ausnahmezustand gebracht, in welchem er Eigenschaften annimmt, die er sonst nicht hat. Wir wollen die der Anode nächstliegende Oberfläche des Dielektrikums Vorderfläche und die der Kathode nächstliegende als Hinterfläche bezeichnen. Infolge der dielektrischen Polarisation nimmt die Vorderfläche eine negative, die Hinterfläche eine positive scheinbare Ladung an. In diesem elektrisch erregten Zustand können die Oberflächen durch Nahewirkung ionisieren, das ist Ionen abspalten. An der Vorderfläche werden die abgespaltèten positiven Ionen adsorbiert und die negativen müssen zu der Anode abwandern. An der Hinterfläche werden hingegen die negativen Ionen adsorbiert und die positiven zu der Kathode abgestoßen. Man hat daher auf der Vorderfläche positive und auf der Hinterfläche negative adhäriererde Ionen, die Platte ist polarisiert. Eigentlich ist dieser Vorgang ein elektrolytischer Vorgang, nur werden hier nicht die zu den Elektroden wandernden, sondern die abgestoßenen Ionen abgefangen.

Es muß bemerkt werden, daß Du Bois Reymond[1]) bereits 1856 etwas Ähnliches beobachtet hat. Später hat J. Curie[2]) die Erscheinung ausführlicher untersucht ohne eine befriedigende Erklärung finden zu können.

---

[1]) Monatsber. der Berl. Akad. 1856.
[2]) Ann. chim. phys. **18**, 252, 1889.

2. Polarisation durch Stoßionisation. Die vorher beschriebene Polarisation entwickelt sich rein nur dann, wenn die Feldstärke unter einem gewissen Grenzwert liegt. Wird dieser überschritten, so entwickelt sich fast momentan eine neue, sehr starke, ebenfalls äußere Polarisation, durch welche die erste überdeckt wird. Um diese zu beobachten, schieben wir die Elektroden den Oberflächen des Dielektrikums allmählich näher. Bei einer gewissen Entfernung hören wir schwaches Knistern und sehen, daß der Zeiger des Elektrometers kleine Sprünge macht. Das sind unzweifelhafte Anzeichen einer Entladung, welche nur zwischen den Oberflächen des Dielektrikums und den Elektroden zustandekommen kann. Tatsächlich findet man das Dielektrikum auch in trockener Luft stark polarisiert. So entstanden diese polarisierenden Entladungen an einer Glasplatte von 1,64 mm Dicke bei folgenden Grenzfeldstärken:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Entfernung der Elektroden in mm . . . . . | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Spannung in Volt . . . . . | 2700 | 5300 | 8500 | 11300 |

Man kann diesen Vorgang mit den Funkenpotentialen in Zusammenhang bringen. Wird eine dielektrische Platte zwischen die Elektroden gebracht, so verschwindet die Homogenität des Kraftfeldes, denn die Feldstärke nimmt in jeder dielektrischen Schicht nach der Gleichung

$$\varepsilon_1 \mathfrak{E}_1 = \varepsilon_2 \mathfrak{E}_2$$

einen besonderen Wert an, wo $\varepsilon_1$ und $\varepsilon_2$ die Dielektrizitätskonstanten und $\mathfrak{E}_1$ und $\mathfrak{E}_2$ die Feldstärken bezeichnen. Demzufolge wird der von dem ganzen Spannungsabfall auf die Platte fallende Teil um so kleiner sein und um so größer der auf die Luftschichten fallende, je größer die Dielektrizitätskonstante der Platte ist. Durch das Einschieben der Platte vergrößern wir in den Luftschichten die Feldstärke, dabei können wir den Wert des Funkenpotentials überschreiten. Demzufolge erreichen die Ionen ihre ionisierende Geschwindigkeit, es entstehen Stoßionisationen und die erzeugten Ionen werden durch die Feldstärke auf die Oberflächen des Dilektrikums geworfen, wo sie adhärieren.

Auch dann, wenn die Elektroden an die Oberflächen des Dielektrikums unmittelbar angelegt werden, entsteht dieselbe Erscheinung, denn man hat auch in diesem Falle zwischen den Elektroden und der Platte dünne Luftschichten. Das ist eigentlich der Fall des zerlegbaren Kondensators und zugleich die Versuchsanordnung der Lichtenbergschen Figuren. In allen diesen Fällen hat man polarisierte Dielektrika vor sich

und man kann von den Oberflächen derselben wochenlang, ja sogar monatelang positive und negative Ladungen von hoher Spannung abnehmen[1]).

3. Polarisation durch innig berührende Elektroden. Es wurde auch der Grenzfall untersucht, in dem man die dünnen Luftschichten aus dem Elektrodenraum gänzlich ausschließt und die Elektroden mit der Platte in innige Berührung bringt. Zu diesem Zwecke wurden Quecksilberelektroden, gut angefeuchtete Papierelektroden und Elektroden aus Baumwolle, Barchent und ähnlichen Stoffen benutzt, die sich an die Oberflächen des Dielektrikums besser anschmiegen als das feste Metall. Bei Benutzung der nassen Elektroden werden die Platten nach der Exposition und nach der Entfernung der nassen Elektroden auf ein Gestell zum Trocknen gelegt. Man bekommt in allen diesen Fällen gut übereinstimmene Ergebnisse. In dem Moment der Einschaltung der Spannung nimmt die eine Oberfläche positive, die andere gleich große negative Ladung an. Diese Polarisation nimmt mit der Zeit bei verschiedenen Platten verschieden schnell zu, bis sie einen konstanten Wert erreicht. Auf diese Art können Platten, deren Dicke 3 mm nicht überschreitet, mit 2000 bis 3000 Volt erregender Spannung so stark polarisiert werden, daß man an dem Probescheibchen Ladungen bis $\pm$ 40000 Volt erhält. Dünnere Platten werden schon durch entsprechend niedrigere Spannungen ganz hinunter bis zu einigen Volt meßbar polarisiert.

Alle diese Erscheinungen haben die engste Beziehung zu den Erscheinungen des Rückstandes und zu den Leitungsanomalien der Dielektrika. Die gegenelektromotorische Kraft, die in den Untersuchungen über den letzterwähnten Gegenstand so oft vorkommt[2]), ist nichts anderes, als die äußere Polarisation.

4. Polarisation durch einen Ionisator. Man bereitet aus Isolierstäben ein 30 cm hohes Gestell, legt die dielektrische Platte darauf, und bedeckt mit einer Metallelektrode, welche mit einer Spannung von 2000 bis 10000 Volt verbunden ist. Bringt man unter die Platte eine kleine Flamme, so entsteht an der Platte fast augenblicklich eine sehr starke äußere Polarisation. Bei diesem Versuch bleibt die Platte an der Elektrode hängen. Die Polarisation entsteht auch dann, wenn die Elek-

---

[1]) Beim Arbeiten mit dem sogenannten Kondensatorelektroskop ist ebenfalls diese Polarisation schuld daran, daß „eigensinnig" festhaltende störende Einflüsse entstehen. S. J. Krüger, ZS. f. phys. u. chem. Unterricht **32**, 54, 1919.

[2]) Warburg, Wied. Ann. **21**, 625, 1884. J. Curie, Ann. chim. phys. **17**, 385; **18**, 203, 1889. Röntgen, Ann. d. Phys. **41**, 449, 1913, und **64**, 1, 1921. Joffe, Ann. d. Phys. **72**, 461, 1923.

trode nicht unmittelbar auf der Platte liegt, sondern in gewisser Höhe über ihr befestigt ist. Wird die Entfernung noch mehr vergrößert, so bekommen wir keine Polarisation mehr, sondern an der unteren Oberfläche eine unipolare Ladung. Wird dieser Versuch mit einer dünnen und leichten Glimmerplatte angestellt, so fliegt diese in dem Augenblick, in dem man die Flamme unter die Platte bringt, nach oben und bleibt an der Elektrode hängen. Auf die Ursachen dieser Erscheinungen können wir nicht näher eingehen, sie sind ohnehin leicht zu finden.

5. Polarisationsvorgang bei einseitig elektrisierten Platten. Wenn wir dünne dielektrische Platten auf eine Quecksilberoberfläche, oder auf nasses geerdetes Papier legen und die Vorderfläche durch Reibung elektrisieren, so können wir uns überzeugen, daß die Polarisation schon bei ganz schwacher Reibung entsteht und sich bei Fortsetzung der Reibung immer mehr und mehr entwickelt. Diese Polarisation geschieht am leichtesten in der Weise, daß man die Platte auf die linke Handfläche legt und mit der rechten reibt. Wenn man hingegen die Platte auf eine feste, geerdete Metallfläche legt, so meldet sich die entgegengesetzte Ladung an der Hinterfläche erst dann, wenn es gelingt, die geriebene Fläche auf ein hohes Potential zu elektrisieren. Wird eine einseitig unipolar geladene Platte mit der ungeladenen Fläche gegen eine Flamme gehalten oder auf eine Quecksilberoberfläche gelegt oder angehaucht oder über warmes dampfendes Wasser gehalten, so polarisiert sich die Platte in kurzer Zeit. Alle diese Erscheinungen sind verschiedene Fälle der in 1. bis 4. angegebenen Polarisationen.

Wenn wir einseitig unipolar geladene Platten[1]) auf ein Gestell legen, und zwar so, daß sie beiderseits von Luft umgeben seien, und ihre Ladungen in nacheinander folgenden Zeitperioden untersuchen, so finden wir, daß die Ladung der ursprünglich geladenen Fläche fortwährend abnimmt, dagegen die ursprünglich nicht geladene Fläche eine allmählich wachsende entgegengesetzte Ladung annimmt. Dieser Vorgang dauert so lange, bis die Platten beiderseits gleichmäßig geladen sind. So hat eine 2,5 mm dicke Schwefelplatte, die durch Reibung einseitig elektrisiert wurde, folgende Werte geliefert:

| Zeit in Minuten . . | 0 | 2 | 7 | 18 | 34 | 74 | 120 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ladung des Probescheibchens in Volt | +23000 | +22000 | +20000 | +16900 | +14900 | +11000 | +10000 |
| | — 1200 | — 4000 | — 6900 | — 8500 | — 9200 | — 9600 | — 9600 |

[1]) Es werden am zweckmäßigsten Schwefelplatten benutzt.

Die einseitig unipolar geladenen dielektrischen Platten polarisieren sich mit der Zeit spotan von sich selbst. Die zur völligen Polarisation erforderliche Zeit ist von der Luftfeuchtigkeit, von dem Stoffe und von der Dicke des Dielektrikums abhängig. Die unipolaren Ladungen der Dielektrika sind in instabiler Lage, müssen daher entweder in kurzer Zeit durch Diffusion der Ionen verschwinden oder aber in die stabile Lage der Polarisation übergehen, welche unvergleichbar länger bestehen kann.

6. Polarisation im elektrischen Felde der Röntgenröhre. Wenn man in der Nähe der Röntgenröhre senkrecht zur Richtung der Röntgenstrahlen dielektrische Platten aufstellt und einige Sekunden bestrahlt, so werden sie permanent polarisiert, und zwar ist die gegen die Antikathode liegende Oberfläche mit positiver, die Hinterfläche mit negativer Elektrizität geladen. Diese Polarisation wird durch das elektrische Feld der Röhre und durch Ionisation hervorgebracht und gibt uns die Mittel in die Hand, dieses Feld genau zu erforschen. Über diesen Gegenstand wird an änderer Stelle berichtet.

7. Polarisation der ionisierten Dielektrika. Die ionisierten Dielektrika werden im elektrischen Felde sowohl innerlich wie auch äußerlich permanent polarisiert. Die beiden entgegengesetzten Polarisationen vermindern sich gegenseitig und es hängt von äußeren Umständen ab, welches Vorzeichen im Endergebnis dominiert. Wird die unter 2. erwähnte Grenzfeldstärke nicht überschritten, so dominiert meistens die innere Polarisation, in feuchter Luft ist sie immer kleiner als in trockener, weil eben die Feuchtigkeit das Entstehen der äußeren Polarisation begünstigt. Ist die Feldstärke größer als die Grenzfeldstärke, so ist die äußere Polarisation die dominierende, nur ist diese immer bedeutend schwächer als bei den nicht ionisierten Platten und verschwindet auch viel schneller. Wenn wir die Elektrodenspannung stufenweise zunehmen lassen, so können wir den Übergang von einem Falle zu dem anderen gut beobachten. Es wurden z. B. mit 3,4 mm dicken Spiegelglasplatten bei 1 cm Elektrodenentfernung in einer Minute folgende Polarisationen gewonnen:

| Erregende Spannung in Volt | +3000 | +5000 | +7000 | +9000 | +11000 | +12000 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ladung d. Probescheibchens in Volt . . . . . | +2000 | +3300 | +5600 | +7300 | + 2000 | − 10000 |
| | − 500 | −1200 | −1600 | 0 | + 3300 | +10000 |

Es muß besonders hervorgehoben werden, daß diese Erscheinung auch bei dem zerlegbaren Kondensator auftritt.

Um alle an den ionisierten Dielektrika auftredende Erscheinungen zu erklären, muß man in Betracht ziehen, daß die Ablagerung der positiven

und negativen Ionen nicht mit gleicher Geschwindigkeit erfolgt, und daß die innere Polarisation schneller verschwindet als die äußere, ferner, daß auch bei lockerer Berührung ein unmittelbarer Übergang der Elektrizität vorhanden ist. Es werden dann z. B. gewisse in den polarisierten Platten mit der Zeit sich entwickelnde Vorzeichenwechsel verständlich.

8. Polarisation an scheinbar leitenden Platten. Wenn wir aus Kartonplatten, die mit Paraffin oder Kolophonium getränkt sind, oder aus Platten, welche durch Zusammenschmelzen von 97,5 Proz. Paraffin und 2,5 Proz. Ruß hergestellt sind, einen zerlegbaren Kondensator zusammenstellen und diesen mit einer Leidener Flasche laden, so beobachten wir folgende paradoxe Erscheinungen. Die Leidener Flasche entladet sich in dem Moment der Verbindung vollkommen, dies beweist, daß die Platte ein guter Leiter ist. Heben wir die Belegungen isoliert ab, so zeigen sie trotzdem sehr starke Ladungen, und zwar mit Vorzeichenwechsel. Die Belegung, welche mit der positiven Elektrizitätsquelle verbunden war, zeigt eine negative und die mit der negativen Elektrizität verbunden gewesene eine positive Ladung. Wenn wir die Belegungen auf die Platte zurücklegen und nachher sie wieder isoliert abheben, so haben wir wieder dieselben Ladungen. Die Platte behält ihre Polarisation monatelang.

Die Erklärung dieser sonderbaren Erscheinung ist eigentlich sehr einfach. In der isolierenden Substanz dieser Platten sind sehr dicht nebeneinander Leitungswege vorhanden, welche den Platten die Eigenschaft der Leitfähigkeit geben; da aber die Muttersubstanz ein Isolierstoff ist, so haben die Platten auch die Eigenschaft der Polarisierbarkeit. Die Oberflächen dieser Platten sind daher ebenso äußerlich polarisiert und die beiderseits liegenden ungleichnamigen Ladungen dieser Polarisation üben ebenso eine Influenzwirkung auf die Belegungen aus, wie bei den gewöhnlichen Platten. Die in beiden Belegungen entstandenen abgestoßenen Influenzelektrizitäten können sich durch die vorhandenen Leitungswege vereinigen und auf jeder Belegung bleibt nur die angezogene entgegengesetzte Influenzelektrizität zurück.

## III. Die Depolarisation.

Die entgegengesetzten Ladungen der polarisierten Platten verschwinden allmählich mit der Zeit. Die zum vollständigen Verschwinden erforderliche Zeit hat bei verschiedenen Stoffen sehr verschiedene Werte. Sie ist bei den ionisierten Medien vielfach kleiner als bei den nicht ionisierten. So verschwindet die innere Polarisation des ionisierten Paraffins und des Spiegelglases in 10 bis 30 Minuten und die äußere hält sich auch

nicht viel längere Zeit, demgegenüber braucht die äußere Polarisation eines besseren nicht ionisierten Stoffes (Ebonit, Siegellack, Schwefel, Schottsche Gläser, Kolophonium) zum völligen Verschwinden mehrere Monate.

Die Zeit des Verschwindens der äußeren Polarisation hängt von der Temperatur, von der Luftfeuchtigkeit und auch von anderen Umständen ab. Werden die polarisierten Platten in Staniol gewickelt aufbewahrt, so wird die Zeit bei einigen Platten beträchtlich vergrößert. Unter den derart aufbewahrten Platten befinden sich einige, die nach Ablauf eines Jahres noch immer beträchtlich polarisiert sind. Die Zeit des Verschwindens hängt auch von der Dicke der Platten ab und scheint bei einer gewissen Dicke ihr Maximum zu haben.

Der Rückgang sowohl der inneren wie auch der äußeren Polarisationen der ionisierten Medien ist ein Leitungsvorgang und die Leitfähigkeit dieser Stoffe kann aus der Zeit des Verschwindens beziehungsweise aus dem Depolarisationskoeffizienten bestimmt werden. Aber der Depolarisationsvorgang der nicht ionisierten Medien ist nicht so einfach. Wir könnten zwar annehmen, daß die nicht ionisierten Medien doch ionisiert seien, aber in einem so geringfügigem Betrag, daß man diese Ionisation durch unsere Methode nicht nachweisen kann. Oder wir könnten annehmen, daß diese Medien eine sehr schwache metallische Leitfähigkeit haben. In einem Falle könnte die Depolarisation durch Ionenbewegung, im anderen Falle durch Elektronenbewegung erklärt werden. Es ist aber gewiß, daß in beiden Fällen die Ionendiffusion in dem benachbarten Gasraum auch eine bedeutende Rolle spielt.

## Zusammenfassung.

1. Es gibt zweierlei permanente Polarisationen: die innere und die äußere, welche entgegengesetzt gerichtet sind.

2. Die innere Polarisation wird im Innern der ionisierten Medien dadurch hervorgerufen, daß die freien Ionen des Mediums durch die erregende Feldstärke in Bewegung gesetzt werden. Ihre Ausbildung geht in der Zeit allmählich vor sich und ist der erregenden Feldstärke proportional. Sowohl das Entstehen wie das Verschwinden der inneren Polarisation ist eine einfache Folge der Ionenbewegung und ist ein Leitungsvorgang.

3. Die äußere Polarisation wird an den Oberflächen sowohl der ionisierten wie der nicht ionisierten Medien durch äußere Ionen hervor-

gebracht. Ihr Entstehen erfordert die Erfüllung gewisser Bedingungen und hat verschiedene Arten. Sie entsteht:

a) überall, wo ein genügend starkes elektrisches Feld sowie positive und negative Ionen vorhanden sind,

b) wenn in Gegenwart von Feuchtigkeit eine Oberflächenionisation zustande kommt,

c) wenn bei genügend großer Feldstärke eine Stoßionisation zustande kommt,

d) wenn das Dielektrikum durch zwei parallele Leiterstücke innig berührt und das eine Leiterstück geladen wird.

4. Die einseitig unipolar geladenen dielektrischen Platten und die ungleichmäßig polarisierten Platten polarisieren sich mit der Zeit von sich selbst vollständig.

5. Das Verschwinden der äußeren Polarisation ist bei den ionisierten Medien ein Leitungsvorgang, bei den nicht ionisierten Medien aber auch eine Folge der Ionendiffusion.

Budapest, den 30. März 1925.

## Berichtigung.

In Bd. 30 S. 374, Fußnote [3]) erste Zeile
lies Gleichgewichtszuständen statt Gleichungszuständen.

# Metallreflexion I und II.

Von **Ingo Ebeling** in Frankfurt a. M.

Mit zehn Abbildungen. (Eingegangen am 11. April 1925.)

**Die einzige bekannte Selektivität im spektralen Gange des Reflexionsvermögens von Metallen, das scharf ausgeprägte Minimum des Silbers bei $\lambda$ 3160 Å.-E., zeigt starke Temperaturabhängigkeit (durch Photogramm veranschaulicht); im Reflexions- und Absorptionsvermögen von Kupfer wird Andeutung einer Zerlegung in Banden und für ein willkürlich herausgegriffenes schwaches Reflexionsminimum geringe Temperaturabhängigkeit gefunden (mit der Photozelle spektral aufgenommen). — Anhangsweise werden Beobachtungen und Vermutungen über den Zusammenhang der optischen Eigenschaften von Metallen im kolloidalen und festen Zustande und im festen und dampfförmigen Zustande mitgeteilt.**

## I. Die Temperaturabhängigkeit optischer Konstanten von Metallen.

Bei der Ausführung seiner mühevollen Dispersionsbestimmungen an äußerst dünnen Metallprismen[1]) glaubte Kundt auch ein rasches Anwachsen des Brechungsexponenten mit steigender Temperatur festgestellt zu haben[2]). Er vermutete einen Zusammenhang mit dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Leitungswiderstandes, der damit in Vorzeichen und Größenordnung übereinstimmte. Mehrere Jahre später wies Pflüger[3]) unter Benutzung der Kundtschen Apparatur nach, daß dies Ergebnis durch Fehler in der Kollimierung vorgetäuscht war. Da auch die Untersuchungen von Drude[4]), Koenigsberger[5]), Zeeman[6]) u. a. das Bestehen eines derartigen Einflusses verneinten, ist der Koenigsbergersche Satz von der Temperaturunabhängigkeit der optischen Konstanten von Metallen allgemein in die Lehrbücher übergegangen. Messungen dürften sämtlich nur im sichtbaren oder ultraroten Wellenlängengebiet ausgeführt worden sein.

Der bekannte ungleichmäßige spektrale Gang des Reflexionsvermögens und damit der Absorption für alle Metalle ist ein Zeichen für das Bestehen von Absorptionsbanden fester Metalle. Diese müssen unter

[1]) Kundt, Wied. Ann. **34**, 469, 1888.
[2]) Kundt, ebenda **36**, 824, 1889.
[3]) Pflüger, ebenda **58**, 493, 1896.
[4]) Drude, ebenda **39**, 538, 1890.
[5]) Koenigsberger, Verh. d. D. Phys. Ges. **1**, 247, 1899. (Au, Ag, Fe, Ni von 20 bis 360° und Pt bis 800° C.)
[6]) Zeeman, Arch. Néerl. (2) **4**, 314, 1901.

gewissen Bedingungen deutlicher hervortreten; man erinnere sich, daß die Linienabsorption[1]) oder Reststrahlreflexion[2]) von Kristallen bei tiefen Temperaturen schärfer wird und die Halogene F, Cl, Br durchsichtiger werden. (Für Metalle sind im Gebiet der Supraleitfähigkeit oder, in anderen Fällen, des Restwiderstandes nahe beim absoluten Nullpunkt auch im optischen Verhalten Eigentümlichkeiten zu erwarten, die zur Aufklärung des Leitungsvorgangs beitragen können.)

Die scharf ausgeprägte Lichtdurchlässigkeit des Silbers bei $\lambda$ 3160 Å.-E.[3]) hielt ich für geeignet, um daran nach einem Temperatureinfluß auf die Absorption zu suchen, zunächst nach dem Einfluß einer Temperaturerhöhung.

Das Absorptionsminimum ist zugleich ein Minimum des Reflexionsvermögens[4]). Zur photographischen Darstellung des Absorptionsminimums ist es zweckmäßig, an massivem Metall reflektierte Energie aufzunehmen, da die erhaltenen Werte von der Schichtdicke unabhängig ausfallen. Als Lichtquelle diente eine Kohlenbogenlampe, deren Ultraviolettspektrum in Fig. 2a wiedergegeben ist. Der positive Krater wurde mit Hilfe zweier Quarzlinsen auf dem Spalt des Hilgerschen oder des kleinen Fuessschen Quarzspektrographen scharf oder sehr unscharf abgebildet; ein paralleles oder konvergentes Lichtbündel traf die Spiegelebene unter ungefähr 45°. Man erhält auf der Platte einen mit abnehmender Wellenlänge langsam schwächer werdenden kontinuierlichen Untergrund; helle Emissionen des Bogens überlagern ihn in günstiger Entfernung von dem zu untersuchenden Spektralgebiet; sie gestatten eine Lagebestimmung des Reflexionsminimums und eine Abschätzung der Belichtungsdauer zu vergleichender Aufnahmen und lassen den Anteil kontinuierlichen Lichtes ersehen. Belichtungs- und Entwicklungsdauer sind natürlich von großem Einfluß auf das photographische Bild des Intensitätsabfalls. Die Form dieser unsymmetrischen Einsenkung wird besonders deutlich, wenn die Spalthöhe ungleichmäßig beleuchtet ist.

Um zunächst den Einfluß der Erwärmung zu finden, wurde mit einer kleinen Leuchtgasstichflamme die schwache Bandeisenzange erhitzt, die den hochglanzpolierten Spiegel an zwei Kanten faßte ($\sim 12 \times 15 \times 0{,}7$ mm); so erhielt das Silberstück eine Temperatur von

---

[1]) Z. B. beim Rubin, den Uranylsalzen oder den seltenen Erden.
[2]) O. Reinkober, ZS. f. Phys. **3**, 318, 1920.
[3]) E. Hagen und H. Rubens, Ann. d. Phys. **8**, 448, 1902.
[4]) E. Hagen und H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 165, 1901.

höchstens 200° C, wie ein zwischen Zange und Spiegel geklemmtes Thermoelement angab. Darauf folgte Wasserkühlung der Klammer. Bei einer Belichtungszeit von durchschnittlich 5 sec für jede Aufnahme beanspruchte eine Reihe etwa 2 bis 3 min. Die Reflexion am heißen Spiegel ist in den Abbildungen mit o bezeichnet.

Aus den Aufnahmen 1 bis 3, besonders der mit geringer Dispersion gewonnenen (2) ist eine umkehrbare Erhöhung des Reflexionsvermögens

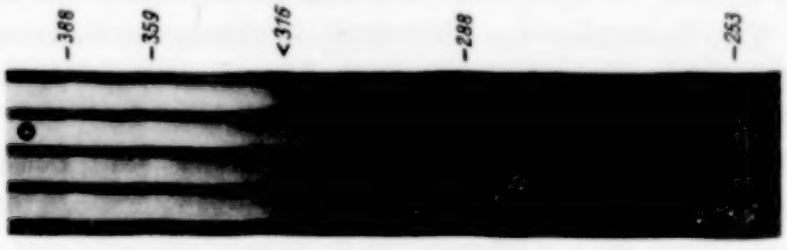



Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 2a.

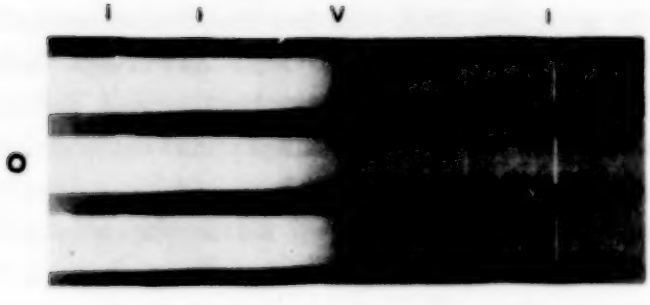


Fig. 3.

von 4,2 Proz. (Rubens) auf 20 bis 30 Proz. für die (wahrscheinlich festliegende) Stelle des Minimums ersichtlich. Die Abflachung hat für die Intensitätssenke eine Verlagerung ihrer langwelligen Grenze um $\sim$ 100 Å.-E. nach Rot hin zur Folge; hier liegt anscheinend eine ausgleichende Reflexionsverminderung vor. So wird es verständlich, warum man beim Arbeiten mit breitem Wellenlängenbereich Temperaturunabhängigkeit optischer Konstanten findet.

Die gleiche Erscheinung erhält man mit möglicherweise oxydierten oder feinkörnig umkristallisierten Flächen, wie sie bei unvorsichtigem Heizen gelegentlich auftreten [Fig. 1][1]), oder mit fein matt geschmirgelten Stücken; nur ist die Gesamtschwächung des Spektrums nach Ultraviolett zu größer.

Um rasch und schonend umtemperieren zu können, wurden die Hälften eines in der Mitte geteilten Spiegels auf dünnwandige Blechkästchen aufgepaßt, durch die Leitungswasser oder der Dampf siedenden Wassers strömte; so spiegelten zwei verschieden warme Flächen gleichzeitig. Eine Aufnahme von fünf Doppelspektren ist innerhalb 2 Min. gemacht worden. Die Wirkung des Temperaturunterschieds von 80° ist auf der Platte deutlich zu erkennen.

Umgekehrt ließ sich eine Verschärfung des Reflexionsminimums mit einem Spiegel zeigen, der in evakuiertem, durch Quarzplatten verschlossenen Knierohr mit flüssiger Luft gekühlt wurde[2]).

Nach Messungen von Minor[3]) steigt der Brechungsexponent ($n$) des Silbers im Gebiet der selektiven Durchlässigkeit bedeutend an, verglichen mit den niederen Werten im sichtbaren Spektralgebiet. Ändert man die Ultraviolettabsorption selektiv im Sinne des beim Erwärmen beobachteten Effekts, so muß $n$ wegen Vergrößerung der Dämpfung hier kleiner werden und nach längeren Wellen zu größer. Tatsächlich hat Drude eine geringe Zunahme von $n$ im Sichtbaren festgestellt[4]).

Sucht man nach Ursachen, wodurch die beschriebene Erscheinung vorgetäuscht worden sein könnte, so ist zunächst festzustellen, daß eine etwa eintretende Gefügeänderung keinen Einfluß ausübt; vielmehr ist dieser Reflexionseffekt in hohem Maße von der Oberflächenbeschaffenheit unabhängig. Von Gaseinwirkung kommt beim Erwärmen chemische Bindung, z. B. Oxydation in Frage; sie ist aber unter diesen Bedingungen nicht reversibel; beim Abkühlen ist Gasadsorption anzunehmen; sie dürfte kaum im Sinne einer Reflexionsverminderung wirken.

Von Wood[5]) und Kossonogoff[6]) sind bei durchsichtigen, lebhaft gefärbten Metallschichten durch Temperaturerhöhung bewirkte Ver-

---

[1]) Diese ist mit anderen Aufnahmen und einer ausführlichen Darstellung im April 1924 bei der Deutschen Physikalischen Gesellschaft hinterlegt worden.

[2]) Eine Quarzplatte, die reflektiertes Licht ebenfalls zum Spektralspalt gelangen läßt, ist dabei im Strahlengang zu vermeiden; das Minimum des Silbers erschien beim Betrachten der Aufnahme völlig verdeckt.

[3]) Minor, Ann. d. Phys. **10**, 581, 1903.

[4]) Drude, l. c.

[5]) R. W. Wood, Phil. Mag. (6) **3**, 396, 425, 1902.

[6]) Kossonogoff, Phys. ZS. **4**, 208, 1902.

schiebungen von Absorptionsgebieten nach Rot beobachtet worden, die gelegentlich umkehrbar ausfielen. Hier sollten die Einzelteilchen von der durchschnittlichen Größe bestimmter Lichtwellenlängen als Hertzsche Resonatoren eine Art selektiver Reflexion bewirken. Will man nicht annehmen, daß sich beigemengtes Oxyd in den kathodisch gewonnenen Niederschlägen zersetzte, wie sich z. B. das durchsichtige $Cu_2O$ durch geringe Erhitzung umkehrbar in dunkles CuO und Cu umwandelt[1]), so wird zweckmäßig die Ansicht[2]), daß die Farbe kolloidaler Lösungen mit den optischen Eigenschaften der festen Metalle im Zusammenhang steht [Mie u. a.][2]), auch auf derartige Kolloidgebilde übertragen[3]). Mit Rücksicht auf die im folgenden beschriebenen Versuche, die Reflexion und Absorption fester Metalle in Banden aufzulösen, erscheint es gerechtfertigt, so zu verfahren; auswählende Absorption würde nämlich Gruppen von Resonatorteilchen in abgestimmten Größen fordern, während im dispersen Zustand Durchschnittswerte auftreten[4]).

Wenn man die bei Silber gefundene Temperaturabhängigkeit einer rein optischen Konstante bei anderen Metallen bestätigen wollte, so war es zunächst notwendig, auch deren Reflexionsspektrum „aufzulösen"; das im Sichtbaren gelegene, wesentlich breiter ausgebildete Reflexionsminimum von Kupfer oder Gold konnte nicht sicher genug als Ganzes etwa mit der Thermosäule untersucht werden. Deshalb wurde der Bereich von $\lambda$ 5562 bis 6228 Å.-E. für Kupfer in engen Schritten mit einer lichtelektrischen Zelle direkt photometriert.

Als kontinuierliche Lichtquelle diente ein 6-Volt-Azolämpchen, das von einer 8-Volt-Batterie großer Kapazität gespeist, durchschnittlich mit 4,00 Volt Spannung (2,53 Amp.) belastet nnd durch mikroskopische Ablesung des Millivoltmeters auf $5 \cdot 10^{-5}$ Volt konstant gehalten werden konnte; die gerade, enge Glühspirale wurde, nachdem paralleles oder konvergentes Licht die Absorptions-, Reflexions- oder Abkühlungseinrichtungen durchsetzt hatte, auf dem feststehenden, 0,1 mm breiten Spalt eines improvisierten Monochromators abgebildet (Öffnung 1 : 9); mit einem sehr lichtstarken, dreiteiligen Geradsichtsprisma geschah die Zerlegung. Der andere, bewegliche Arm beschrieb auf dem genannten

[1]) F. Bejerinck, N. Jahrb. f. Min. Beil.-Bd. **11**, 427, 1898.

[2]) Mie, Ann. d. Phys. **25**, 377, 1908.

[3]) Dies gilt auch für die Ergebnisse, die Siedentopf am blauen Steinsalz erhalten hat. (Verh. d. D. Phys. Ges. **7**, 268, 1905.)

[4]) Außerdem habe ich die scharf selektive Ultraviolettdurchlässigkeit von Silberfolie an 2 mm dicker, schwach gelb gefärbter Schicht einer wässerigen Collargol-Lösung wiedergefunden.

Bereich von ~ 670 Å.-E. einen Winkel von 1,8 Teilkreisgraden. Die Umwandlung der Wellenlängen (± 3 Å.-E.) aus Teilkreisgraden geht aus der Skale (Fig. 5) mit hier ausreichender Genauigkeit hervor. Das aus dem zweiten Spalt austretende Bündel enthielt durchschnittlich einen Wellenlängenbereich von 10 Å.-E. und fiel ohne Abbildung auf den Hintergrund der für Gelb empfindlichen, verspiegelten Rubidium-Argon-Zelle [Günther und Tegetmeyer 4728][1]), an deren Anode 160 Volt lagen[2]); das Entladungspotential wird bei etwa 195 Volt erreicht. Mit Quadrantelektrometer und hohem radioaktiven Widerstand (Bronson) ergab sich die Stärke der lichtelektrischen Ströme aus konstanten Ablenkungen (im Proportionalitätsbereich der Meßanordnung) oder aus der sofort angewandten Kompensationsspannung ($^1/_4$ Volt im äußersten Fall). Die endgültigen Einstellungen des Elektrometers waren innerhalb 5 bis 10 min vollzogen und auf einige Zehntel Skalenteil genau abzulesen. Nullpunktsverlagerungen erfolgten meist kontinuierlich über einige Skalenteile und wurden fast immer punktweise aufgenommen. Obwohl der Lichtweg zum größten Teil durch Eingipsen festgelegt war, machte sich eine allerdings völlig kontinuierlich verlaufende Empfindlichkeitsänderung der Anordnung störend bemerkbar, die möglicherweise dem Arbeiten der nicht zu entfernenden hölzernen Tischplatte zuzuschreiben ist; daß bei der wechselnden Zellbeleuchtung eine langsam erfolgende Ermüdungs- und Erholungserscheinung mitspielte, ist nicht ausgeschlossen. Es war auch hier Interpolation möglich, indem man zwischen je zwei Meßpunkten eine Normalempfindlichkeit bestimmte. Im Durchschnitt wurde eine Genauigkeit von 0,6 Proz. erreicht.

Zur Erläuterung und um einen Hinweis auf die hohe Sicherheit des lichtelektrischen Verfahrens auch unter den vorliegenden ungünstigen Bedingungen zu geben, ist in Tabelle 1 eine Spektralempfindlichkeitsmessung der Anordnung im Auszug wiedergegeben, wie sie vor und nach jeder Aufnahme ausgeführt wurde; es ist die wiederholte Bestimmung zweier Punkte dargestellt. (Die Ablenkungen erfolgen nach der Seite der kleineren Zahlen; die zu den Einstellungen gehörenden Zeitpunkte sind in gleicher Anordnung eingetragen.)

Gemessen wurden

1. das Reflexionsvermögen massiven Kupfers (technische, nicht chemisch reine Platten verschiedener Herkunft, Nr. I und II). Das als

[1]) Diese hatte Herr Prof. Rosenberg in liebenswürdiger Weise überlassen.
[2]) Eine Batterie von Kleinakkumulatoren war dem Institut durch die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung gestellt.

Tabelle 1.

| Teilkreisgrad | Zeit St. | Zeit Min. | Zeit St. | Zeit Min. | Elektrometer-Einstellung | | Interpol. Nullpkt. | Ausschlag | Empfindlichkeit z. Zt. d. Ablesg. | Ausschlag auf Empf. 410,6 bez. [1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| . . . | — | — | 23 | 11,4 | — | 788,0 | — | . . . | 442,0 | . . . |
| **8,385** | 23 | 18,9 | 23 | 27,4 | 357,8 | 787,6 | 787,8 | 430,0 | — | — |
| 8,48 | 23 | 33,7 | 23 | 40,5 | 335,6 | 786,9 | 787,3 | 451,7 | 422,1 | 439,4 |
| 8,30 | 23 | 46,8 | 23 | 55,7 | 393,3 | 787,9 | 787,3 | 394,0 | 416,7 | 388,2 |
| **8,385** | 24 | 04,3 | 24 | 13,8 | 375 | 786,9 | 787,4 | 412,4 | — | — |
| 8,30 | 24 | 19,9 | 24 | 27,1 | 397,2 | 786,1 | 786,5 | 389,3 | 410,8 | 389,1 |
| 8,48 | 24 | 34,0 | 24 | 42,5 | 345,1 | 785,9 | 786,0 | 440,9 | 410,3 | 441,2 |
| **8,385** | 24 | 51,6 | 1 | 01,7 | 376,7 | 787,8 | 786,8 | 410,1 | — | — |
| . . . | | | | | | | | | | |

Bezugseinheit dienende Kronglasprisma behielt seine Lage durch eingelassene, im Gipsblock gehaltene kurze Metallfüßchen unverändert bei; hiermit wurden die Spiegel durch gleichen, zentral wirkenden Federdruck in Verbindung gebracht; ein Tröpfchen Zedernholzöl diente als Vermittlung und ließ sich durch Benzol wieder völlig abspülen. (Der erste, kleinere Spiegel (I) war am Rande nicht vollkommen eben und bringt deshalb nicht alle auffallende Energie zur Messung.) (Fig. $4^{4,3}$.)

2. das Absorptionsvermögen eines bestimmten, tiefgrün durchsichtigen Kupferniederschlags, der im Reagenzglas mit Hydrazinhydrat sehr festhaftend gewonnen und von einem dünnen bräunlichen Beschlag durch Reiben mit einem weichen Holzstäbchen befreit war, um auch die freie Oberfläche metallisch blank zu erhalten. Das Reagenzglas mit einseitigem Wandbelag wurde durch starre, leicht zu lösende Gipsverbindung in einem mit Benzol gefüllten Planparalleltrog festgehalten, der mit Füllung die Einheit der direkt gemessenen Durchlässigkeit darstellte (Fig. $4^{2}$).

3. das Absorptionsvermögen eines bestimmten klaren, schwach keilförmigen Kupferrubinglases an der dünnsten Stelle. Dies hing ebenfalls auswechselbar in einer Lösung von Naphthalin in Benzol (Fig. $4^{1}$).

Die beschriebenen Justierungsmaßnahmen verfolgen den Zweck, die Länge des Lichtweges für die Vergleichsmessungen ungeändert zu halten. Zumal bei seitlich verschobener Abbildung des Glühfadens ist die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Anordnung durchaus anders, indem die Energie weniger heißer Teile gemessen wird und außerdem je nach

[1]) Zwischen zwei sofort aufeinanderfolgenden Meßreihen willkürlich angenommen.

der Ausfüllung des Monochromators verschieden große Strecken des Prismenteiles aus gelblichem Flintglas durchsetzt werden.

Die untersuchten Kupferproben zeigen in dem betrachteten Bereich Auflösung in Banden; die vier Kurvenzüge der Fig. 4 stimmen bis auf

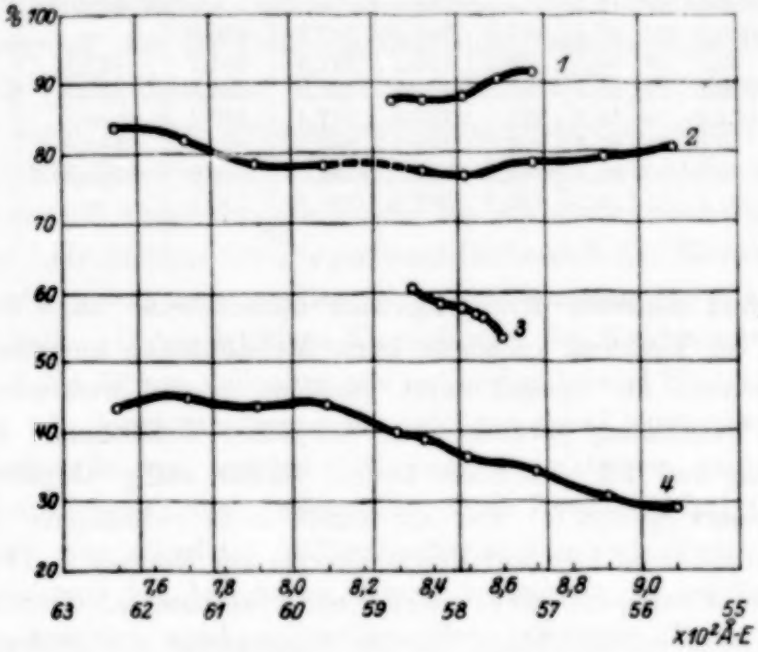



Fig. 4.

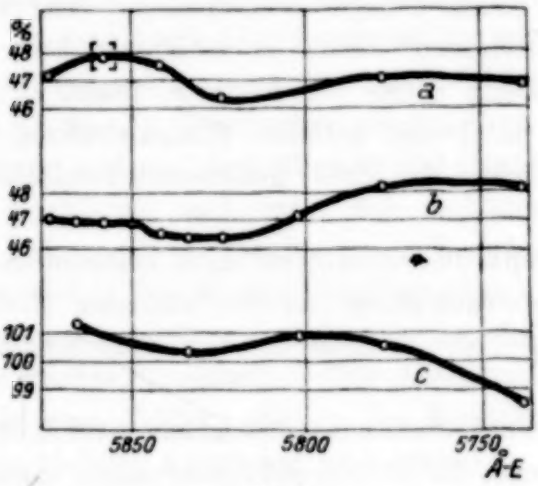



Fig. 5.

erklärbare Abweichungen im allgemeinen Verlauf in den Einzelheiten merklich überein [1]). Die erhaltenen Werte sind in Tabelle 2 vereinigt.

[1]) Erwähnt sei, daß auch das Absorptionsspektrum verschieden stark oxydierter Cuprosalzlösungen eine derartige Gliederung bei anderer Lage der Banden aufweist; in diesem Zusammenhang sei von der Wiedergabe abgesehen.

Es ist beabsichtigt, an dem bekannten starken Absorptionsstreifen des Rubinglases trotz der geringen Konzentration des Metalls zu untersuchen, ob anomale Dispersion für das kolloide Kupfer vorhanden ist.

Tabelle 2.

| Teilkreis-einstellung | Absorptionsvermögen in Proz. | | Reflexionsvermögen in Proz. | |
|---|---|---|---|---|
| | Kupfer-rubinglas | Kupfer chem. niedergeschl. | Kupfer massiv I | Kupfer massiv II |
| 9,10 | — | 80,4 | 28,7 | — |
| 8,90 | — | 79,1 | 30,2 | — |
| 8,70 | 91,2 | 78,2 | 34,0 | — |
| 8,60 | 90,3 | — | — | 52,9 |
| 8,55 | — | — | — | 56,1 |
| 8,53 | — | — | — | 56,6 |
| 8,50 | 88,0 | 76,7 | 36,1 | — |
| 8,49 | — | — | — | 57,5 |
| 8,435 | — | — | — | 58,1 |
| 8,385 | 87,6 | 77,3 | 38,9 | — |
| 8,35 | — | — | — | 60,3 |
| 8,30 | 87,3 | — | 39,9 | — |
| 8,10 | — | 77,1 | 43,7 | — |
| 7,90 | — | 78,5 | 43,6 | — |
| 7,70 | — | 82,0 | 45,0 | — |
| 7,50 | — | 83,8 | 43,3 | — |

Eines der schwachen Minima, zwischen $\lambda$ 5800 und 5850 Å.-E., das in allen Kurven angedeutet ist, wurde auf Temperaturabhängigkeit geprüft.

Auf dem ebenen Boden zylindrischer Glasgefäße mit aufgekittetem Plandeckel lagen kreisrunde Spiegel aus massivem Kupfer ($\sim$ 18 mm Durchmesser $\times$ 2 mm); sie waren mit Hilfe zweier totalreflektierenden Prismen in den Strahlengang fest eingeschaltet und konnten durch Umgeben mit zylindrischen, flüssige Luft enthaltenden Dewargefäßen von außen gekühlt werden.

Das Reflexionsvermögen des abgekühlten Metalls, bezogen auf das bei Zimmertemperatur, ist in der Tabelle 3 und der Fig. 5 dargestellt. *a* und *b* sind Einzelmessungen, während das verschlossene Gefäß mit Luft von gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalt gefüllt war. Beim Kühlen schwebte eine ruhig stehende Schneewolke bis zur Höhe der äußeren Flüssigkeit über der Spiegelplatte; deren Oberfläche war von Reifausscheidung getrübt. Um sicher zu gehen, daß nicht der Wasserdampf, die in dieser Spektralgegend vorhandene starke „rain band", selektiv absorbierend den Temperatureffekt der Reflexion vortäuschte, wurde später das Gefäß ausgepumpt und Meßreihe *c* (an frisch poliertem Spiegel) aufgenommen: die Punkte dieser Kurve sind Mittelwerte aus mehrfachen Wiederholungen. Sie zeigen alle eine Reflexionsverminderung von ungefähr 1 Proz. an der

erwarteten Stelle; von gleichem Betrag ist der Temperatureinfluß bei den Versuchen *a* und *b*; es ist der Unterschied gegen die beiden benachbarten Maxima zu betrachten. Daß diese in ihrer Höhe starke Abweichungen zeigen, ist auf Verlagerung des abgekühlten Spiegels zurückzuführen, wodurch in schon angedeuteter Weise ein verschieden steiler Empfindlichkeitsanstieg der Meßanordnung vorgetäuscht wird.

Tabelle 3.

| Teilkreis-einstellung | Reflexionsvermögen von Cu bei $-180^0$ C [1]) | | |
|---|---|---|---|
| | in (feuchter) Luft | | im Vakuum |
| | *a* | *b* | *c* |
| 8,63 | 46,8 | 48,1 | 98,4 |
| 8,53 | 47,0 | 48,2 | 100,5 |
| 8,47 | — | 47,1 | 100,9 |
| 8,415 | 46,3 | 46,4 | — |
| 8,39 | — | 46,4 | 100,3 |
| 8,37 | 47,5 | 46,5 | — |
| 8,35 | — | 46,9 | — |
| 8,33 | (47,8) | 46,9 | — |
| 8,31 | — | 46,9 | 101,3 |
| 8,29 | 47,1 | 47,0 | — |

Ergebnis: Die Temperaturabhängigkeit optischer Konstanten von Metallen im Sinne der klassischen Arbeiten auf diesem Gebiet ist am Beispiel des Reflexionsvermögens von festem Silber und Kupfer für Licht enger Spektralbereiche nachgewiesen.

Offen bleibt die andere damals gestellte Frage, ob diese Temperaturabhängigkeit, die jetzt vielleicht Veränderung der Intensitätsaufteilung in (hier wahrscheinlich gemachte) sicher sehr linienreiche Banden genannt werden kann, von einer veränderten Absorption der gesamten einfallenden Energie begleitet ist.

Wichtiger wird es heute zunächst sein, über die Beeinflussung der Absorptionslinien verschiedener Zugehörigkeit Kenntnis zu erhalten; dies dürfte durch Messungen an praktisch isolierten Absorptionslinien mit Hilfe der lichtelektrischen Zelle in Verbindung mit dem höchstempfindlichen, G. Hoffmannschen Elektrometer anzubahnen sein.

## II. Reflexionsspektrum und Bogenspektrum.

Die Bandenzerlegung des Reflexionsspektrums und ihre Temperaturabhängigkeit kann möglicherweise eine Entscheidung über den Ladungs-

[1]) Das Reflexionsvermögen bei Zimmertemperatur ist hier für jede Teilkreiseinstellung gleich 100 Proz. gesetzt.

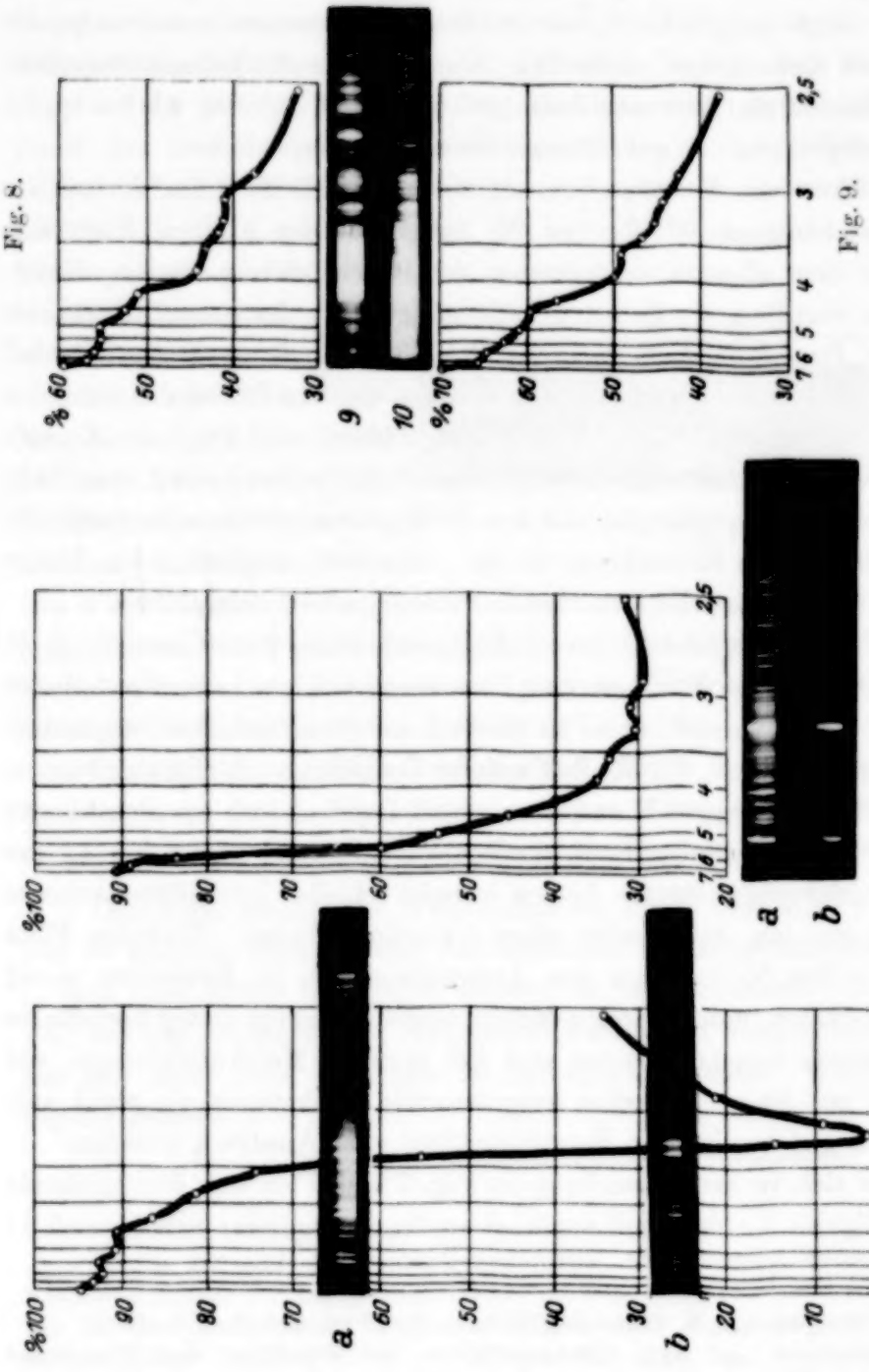



Fig. 6a. Ag stärkerer Strom. Fig. 6b. Ag schwächerer Strom; gleichlange belichtet (kürzer kopiert).
Fig. 7a. Cu kürzer kopiert. Fig. 7b. Cu länger kopiert. Fig. 8. Fe. Fig. 9. Ni.

zustand der Bausteine im festen Metall und damit in homöopolaren Verbindungen herbeiführen. In Fig. 6 bis 9 sind die Werte, die Rubens[1]) für das spektrale Reflexionsvermögen von Ag, Cu, Fe, Ni erhielt, aufgetragen, nicht ausgleichend, wie in seinen Zeichnungen, sondern punktweise durch Kurvenzüge verbunden. Damit sollen die Intensitätsverhältnisse bei Linien und Linienanhäufungen verglichen werden, wie sie in den Lichtbogenspektren der genannten Elemente vorliegen[2]).

Die schon von Rubens hervorgehobene Ähnlichkeit im Verlauf des Reflexionsvermögens für Fe und Ni kehrt bei der kleinen Dispersion deutlich in dem allgemeinen Aussehen der Bogenspektren wieder. Unterschiede im einzelnen erscheinen gerechtfertigt, z. B. der wesentlich steilere Abfall bei Fe $\lambda$ 3000 Å.-E. oder bei Ni $\lambda$ 3500 Å.-E. — Der Steilabfall bei Silber $\lambda$ 3160 liegt nahe bei den überaus starken Linien des normalen unerregten Atoms 3281 ($1s - 2p_1$) und 3383 ($1s - 2p_2$), an die sich nach größeren Wellenlängen zu eine enge Folge heller Linien anschließt, während eine Intensitätslücke mit dem Reflexionsminimum zusammenfällt. Bei Kupfer ist die Einsenkung in der Nähe der entsprechenden Linien 3248 und 3274 ebenfalls, wenn auch nicht so scharf ausgebildet.

Daß beim Vergleichen der Reflexionsspektren untereinander große Verschiedenheiten in Steilheit und Lage eines solchen Intensitätsabfalles auffallen, ist naheliegend; es sei an die in I. mitgeteilte starke Temperaturabhängigkeit erinnert; der Einfluß anderer Bedingungen bleibt abzuwarten. Nach den Beobachtungen Humphreys und Duffields[3]) am Druckbogen verschiebt sich innerhalb der Bandenspektren, die sich zumal bei Ag aus „Flügeln" der verbreiterten Linien entwickeln, das Intensitätsmaximum nach Rot zu, bis die Banden einer „kontinuierlichen" Emission Platz machen[4]). Das Vorkommen von Linienabsorption in Kristallen macht es wahrscheinlich, daß im festen Metall verhältnismäßig wenig beeinflußte Quantenbahnen bestehen können und daß auch die Molekülbildungen, wie von Atom zu Atom lückenlos ausgetauschte Elektronen sie wohl veranlassen, in gut bestimmten Bandenspektren zum Ausdruck kommen.

Ob es sich in der Anmerkung zu Fig. 7 und 8 um eine durchgehende Gesetzmäßigkeit handelt, soll zunächst an den Grundlinien von Na und Al

---

[1]) E. Hagen und H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **3**, 173, 1901.

[2]) Aufnahmen auf Agfa-Extrarapidplatte mit Pinaflavol und Pinacyanol sensibilisiert.

[3]) W. G. Duffield, Phil. Trans. (A) **211**, 33, 1911 (Silber).

[4]) Auch hier wird nur in Emission, die Frage nach der allgemeinen Intensitätszunahme gestellt.

geprüft werden. Bei blauem Steinsalz hat Siedentopf[1]) einen breiten Absorptionsstreifen beiderseits der *D*-Linien festgestellt, eine Beobachtung, die ich auch gemacht habe[2]).

Es wäre nicht recht verständlich, wenn die Schwankungen der Silberreflexion im Sichtbaren etwa bei $\lambda$ 5500 Å.-E. mit den Linien 5465 ($2p_1 - 3d_1$) und 5472 ($2p_1 - 3d_2$) in Verbindung stehen sollten, weil damit das Bestehen angeregter Atomzustände im festen Metall vorausgesetzt würde. Dies gilt auch für den schmalen Absorptionsstreifen $\lambda$ 5700 Å.-E. bei Kupferrubinglas. Ob er im farblosen, nicht angelassenen Kupferglas als scharfe Linie enthalten ist, muß untersucht werden.

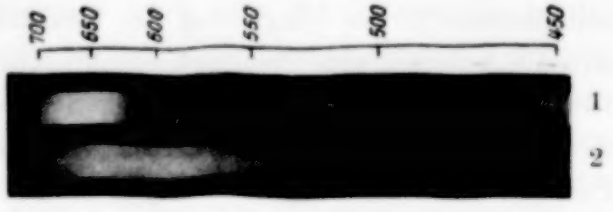



Fig. 10.

Die starke Blauabsorption, die das rote Glas zeigt, ist von Lockyer[3]) auch am Kupferdampf beobachtet worden. Auffallend ist die von The Svedberg[4]) angegebene Übereinstimmung zwischen der Farbe hochdisperser kolloidaler Lösungen von Alkalimetallen und der ihres Dampfes, z. B. ist Natriumdampf purpurn, Natriumsol purpurviolett; Steinsalz ist ja häufig ebenso gefärbt.

Der Hinweis auf Eigentümlichkeiten einiger Reflexionsspektren soll dazu anregen, den Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften der Elemente im festen und dampfförmigen Zustand sicherzustellen.

Durch das freundliche Wohlwollen des Herrn Geh.-Rat Wachsmuth war es möglich, Material und Einrichtungen des Physikalischen Instituts, in dem diese Arbeit ausgeführt worden ist, zu verwenden. Einen großen Teil der aus Beiträgen der Helmholtz-Gesellschaft beschafften Hilfsmittel hat mir Herr Prof. Gerlach in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

Frankfurt a. M., Physikalisches Institut d. Universität, März 1925.

---

[1]) H. Siedentopf, l. c.

[2]) Fig. 10[1] gibt das Absorptionsspektrum der violetten Abart, wobei eine Kohlenbogenlampe für das kontinuierliche Bezugsspektrum (10[2]) und eine absichtlich nur für Rot sensibilisierte Platte mit aufgedruckten Hg-Linien verwandt wurden. (10[1] ist länger belichtet.)

[3]) J. N. Lockyer und W. Ch. Roberts, Proc. Roy. Soc. **23**, 344—350, 1875.

[4]) The Svedberg, Ark. f. Kemi **2**, Nr. 21, 1906.

# Die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren.

Von **Wilhelm Schütz** in Tübingen.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925.)

Die Mitteilung enthält einen Hinweis auf die Verwendung von Kalkspatlinsen zur Herstellung polarisierten Lichtes.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über die Drehung der Polarisationsebene in der Umgebung der Quecksilberresonanzlinie 2537 ergab sich die Aufgabe, eine Polarisationseinrichtung zu schaffen, die bei großer Lichtstärke in diesem Spektralbereich brauchbar sein würde. Infolge Absorption der üblichen Kittmittel versagen handelsübliche Nicolsche Prismen. Verwendung von Glycerin oder vollständiger Verzicht auf ein Kittmittel (Foucaultsche Prismen) geht beides auf Kosten der Größe des Gesichtswinkels. Handelt es sich um große Lichtstärke des polarisierten Lichtes, so bietet die Beschaffung hinreichend großer Nicols Schwierigkeiten, und eben diese veranlaßten uns, einen neuen Weg zu suchen. Gelegentlich sind in solchen Fällen Keile oder Prismen aus doppelbrechendem Material zur Verwendung gelangt. Diese Anordnungen liefern zwei senkrecht zueinander polarisierte Lichtbündel, deren eines ausgeblendet und verwendet wird; man nimmt hier den Nachteil eines geknickten Strahlenganges in Kauf. Die Überlegung dieser Sachlage führte vom Prisma zur Linse aus doppelbrechendem Material parallel zur optischen Achse geschnitten. Herr Prof. Gerlach hatte die Freundlichkeit, eine solche Linse aus seiner Sammlung zur Verfügung zu stellen, und die Versuche wurden Ende 1923 bis Anfang 1924 im Physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Veranlassung zu dieser Veröffentlichung aus dem Zusammenhang heraus gibt die Patentanmeldung der Firma Goerz in Berlin. Die Patentansprüche erstrecken sich auf die Verwendung von Kalkspatlinsen als Polarisatoren.

Eine Kalkspatlinse parallel zur optischen Achse geschnitten, besitzt für natürliches Licht zwei Brennpunkte, gemäß den beiden Brechungsexponenten für parallel und senkrecht zur Achse polarisiertes Licht. Das Verhältnis der beiden Brennweiten beträgt für sichtbares Licht $x = \frac{f_e}{f_w} = 1{,}35$. Die verschieden starke Brechbarkeit ist bereits einmal zur Trennung von Strahlenbündeln in Liniensystemen benutzt worden.

Ich denke dabei an die bekannte Rubens-Woodsche[1]) Anordnung zur Isolierung langwelliger Strahlung mit Hilfe von Quarzlinsen. Für die Trennung liegen hier die Verhältnisse sehr viel günstiger, da das Verhältnis der Brennweiten $x = \frac{f_{\text{sichtbar}}}{f_{\text{ultrarot}}} = 2{,}66$ beträgt. Eine Quarzlinse, in deren doppelter Brennweite für ultrarotes Licht sich die Lichtquelle befindet, vereinigt in der gegenseitigen doppelten Brennweite die ultraroten Strahlen zu einem Bilde der Lichtquelle, während dieselbe Linse das kurzwelligere Licht zerstreut.

Die Trennung der polarisierten Strahlenbündel mit Hilfe einer Kalkspatlinse ist in der Weise möglich, daß man die Lichtquelle in der doppelten Brennweite der außerordentlichen Strahlen abbildet ($B_i$) (Fig. 1). Die ordentlichen Strahlen vereinigen sich zu einem Bilde $B_w$. Durch eine kleine Blende an der Stelle $B_w$ eliminiert man die ordentlichen Strahlen

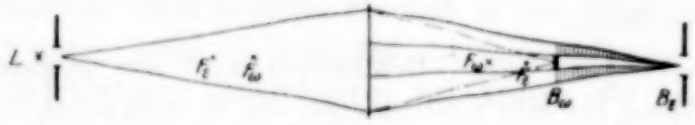


Fig. 1.

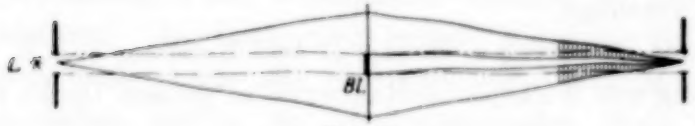



Fig. 2.

und erhält außerhalb des zugehörenden Strahlenkegels linear polarisiertes Licht, dessen Intensität allerdings durch die Blende $B_w$ merklich geschwächt ist. Andere naheliegende Anordnungen sind in bezug auf Reinheit der Polarisation ungünstiger.

Durch Kombination zweier Kalkspatlinsen mit gekreuzten Achsen genügt man weiteren Ansprüchen hinsichtlich Reinheit und Lichtstärke.

Eine konvexe Kalkspatlinse wirkt mit einer geeigneten konkaven Kalkspatlinse für die Strahlen einer Schwingungsrichtung als planparallele Platte oder als konkaves System, während die anderen konvergent gemacht werden. Bildet man mit einem solchen System in der doppelten Brennweite eine Lichtquelle ab (Fig. 2), so genügt eine kleine Blende *Bl* von der Größe des Bildes auf der Linse, das störende Licht fernzuhalten. Diese Blende schwächt aus geometrischen Gründen sehr viel weniger als

[1]) Rubens und Wood, Berl. Ber. 1910, S. 1122; Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 88, 1911.

die Blende $B_w$ in Fig. 1. Eine weitere wesentliche Vergrößerung der Lichtstärke erzielt man durch Kombination des Polarisationssystems mit einer Kondensorlinse kurzer Brennweite. Das parallele Licht dieser Kondensorlinse wird durch das System zur Hälfte als polarisiertes Licht im Brennpunkt vereinigt.

Damit ist eine lichtstarke Polarisationseinrichtung gegeben, die für alle von Kalkspat durchgelassenen Wellenlängen brauchbar ist. Für die Berechnung des Systems ist lediglich das Verhältnis der Brechungsexponenten $n_w$ und $n_e$ maßgebend; dieses Verhältnis ändert sich mit der Wellenlänge nur wenig, so daß ein System für alle Wellenlängen verwendet werden kann. Ob die unerwünschte Strahlung parallel bleibt oder divergent wird, wenn man von kurzen zu langen Wellen übergeht, spielt für die Wirkungsweise keine Rolle. Die Chromasie läßt sich für engere Spektralbereiche leicht ausgleichen! Die Herstellungskosten dürften wegen des geringeren Materialverbrauchs weit geringer sein als die von entsprechenden Nicols.

Zusammenfassung: Beschrieben wird eine lichtstarke Polarisationseinrichtung für alle Wellenlängen, die in geeigneten Fällen Polarisationsprismen zu ersetzen vermag, unter Umständen Nicol und Sammellinse in sich vereinigt.

Der Firma Dr. Steeg u. Reuter in Bad Homburg v. d. H. bin ich für die Überlassung von Kalkspatlinsenmaterial zu großem Danke verpflichtet.

# Welche weltgeometrischen Eigenschaften zeichnen die gequantelten Weltlinien der Elektronen im Wasserstoffatom aus?

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 14. April 1925.)

Es werden die geometrischen Eigenschaften der zu den Quantenbahnen des Elektrons im Wasserstoffatom gehörigen Weltlinien untersucht, wobei für diesmal von der Mitbewegung des Kernes abgesehen wird, und daraus wird der Schluß gezogen, daß die Eigenzeit $\frac{h}{m_0 c^2}$ für das Elektron eine wesentliche Rolle spielt.

Noch immer besteht der Gegensatz zwischen der klassischen und der Quantentheorie. Den klarsten Einblick in den Stand der Dinge gewährt uns Weyl[1]), wenn er sagt, daß die Quantentheorie eine tiefere Schicht der Wirklichkeit angeschnitten hat, als sie der Feldphysik zugänglich ist. Aber es fragt sich nun, worin denn der Unterschied zwischen den beiden Auffassungen der Wirklichkeit besteht, die uns die beiden Theorien gewähren. Da kann nach meiner Meinung, die sich darauf gründet, daß in letzter Linie alle physikalischen Vorgänge als mathematische Eigenschaften der in der vierdimensionalen Welt vorhandenen Realitäten gedeutet werden können und müssen, eine Untersuchung eben dieser Eigenschaften uns weiter helfen.

Ich möchte dabei betonen, daß wir dahin streben müssen, die Quantentheorie, um sie mit der Feldphysik zu versöhnen, in die aus der Relativitätstheorie hervorgegangene Weltgeometrie einzuordnen, die doch den Anspruch erhebt, eine allumfassende Darstellung der physikalischen Wirklichkeit zu geben. Wir dürfen uns daher nicht damit begnügen, eine mathematische Deutung der Quantenvorgänge in dem sogenannten Phasenraum zu geben; denn dann erhebt sich die grundsätzliche Frage: Welche physikalische Realität kommt diesem Phasenraum zu, und in welcher Beziehung steht er zu der vierdimensionalen Welt, die uns die Relativitätstheorie erschlossen hat? Das Verfahren muß vielmehr, wie gesagt, das sein, die Untersuchung in der Raumzeitwelt selbst vorzunehmen und aus den so erhaltenen Ergebnissen eine physikalische Deutung der Quanten zu versuchen.

[1]) Raum, Zeit, Materie. 4. Aufl., S. 284.

Bei der Schwierigkeit der damit gestellten Aufgabe soll es uns jetzt genügen, in die einfachsten quantenhaften Erscheinungen Licht zu bringen, und das sind ohne Zweifel diejenigen, bei denen keine Strahlung auftritt, also die Bewegungen der Elektronen in den ausgezeichneten Bahnen der Atome und von diesen wieder die im Wasserstoffatom, wobei überdies von der Mitbewegung des Kerns abgesehen werden soll.

I. Die Kreisbahnen. Auch bei dieser Beschränkung wird es sich empfehlen, zunächst die durch ihre Einfachheit ausgezeichneten Kreisbahnen zu behandeln. Für diese hat ja nur die azimutale Quantenzahl Bedeutung, da ihnen als radiale Quantenzahl in der ursprünglichen Sommerfeldschen Bezeichnung der Wert 0 zukommt. Durch die Beschränkung auf eine Quantenzahl, nämlich die azimutale, vereinfacht sich natürlich die Aufgabe. Die Frage ist nun: Welche besonderen Eigenschaften kommen den diesen Kreisbahnen entsprechenden Weltlinien zu, die sie vor allen anderen nach der klassischen Theorie ebenfalls zulässigen auszeichnen? Die Darstellung in der Raumzeitwelt, die dadurch an Anschaulichkeit wesentlich gewinnt, daß man sich wegen der Ebenheit der Bahnkurven auf zwei räumliche Ausdehnungen beschränken kann, zeigt sofort, daß die entsprechenden Weltlinien Schraubenlinien mit konstanter Ganghöhe sind; aber das sind sie natürlich sämtlich in der klassischen Theorie, nicht nur die von der Quantentheorie bevorzugten. Ein anderes Gesicht gewinnt die Sache erst dadurch, daß man jede Weltlinie nicht einzeln für sich, sondern im Verein mit allen anderen betrachtet, die nach der klassischen Theorie ebenfalls zulässig und zu ihr kongruent sind. Auf diese Weise macht man sich von der Willkür frei, die darin liegt, eine bestimmte Orientierung zu einer bestimmten Zeit vorzunehmen. Wegen der Kongruenz der Schraubenlinien in sich selbst ist diese Gesamtheit aller zu einer bestimmten kongruenten eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit auf einem Zylindermantel, wenn man, wie wir es tun wollten, von der dritten räumlichen Ausdehnung absieht.

Nun ist die Grundlage der allgemeinen Relativitätstheorie, nach der jeder Körper als in jedem Bewegungszustande, also auch insbesondere in Ruhe befindlich angesehen werden kann, zweifellos insoweit berechtigt, daß man unter der Eigenzeit des bewegten Körpers, d. h. der Zeit, in der sich innere Vorgänge in ihm abspielen, eine zeitliche Koordinate in einem System verstehen kann, in dem er soweit als möglich ruht. Wir hätten also als sein „Ruhsystem“ ein solches, im allgemeinen krummliniges, aufzufassen, in dem seine Weltlinie die Zeitachse darstellt. Ein solches

Ruhsystem kann auf vielerlei Weise konstruiert werden, solange es sich darum handelt, eine einzige Weltlinie zur Zeitlinie zu machen. Anders aber wird es, wenn man einer ganzen Schar von Weltlinien diese Deutung geben will, vorausgesetzt, daß man verlangt, daß die Ruhräume zu allen diesen Linien orthogonal stehen sollen, wobei unter „orthogonal" natürlich nicht senkrecht im gewöhnlichen Sinne, sondern wegen des imaginären Charakters der Zeitachse im pseudoeuklidisch-minkowskischen Sinne zu verstehen ist. Im allgemeinen ist das gar nicht möglich, wohl aber für unseren besonderen Fall der kongruenten Schraubenlinien auf dem Mantel eines Kreiszylinders. Eine ganz elementare Betrachtung, die den Zylindermantel in die Ebene aufrollt, zeigt, daß die orthogonalen Trajektorien unserer Weltlinienschar auf dem Zylindermantel wieder Schraubenlinien ausschneiden. Wie diese Schraubenlinien zu Flächen (oder im dreidimensionalen Falle zu Räumen) erweitert werden, ist beliebig, da es sich um die Trajektorien zu der Schar der kongruenten Weltlinien handelt, die sich auf den Mantel eines Kreiszylinders beschränken. Selbstverständlich muß die Erweiterung so geschehen, daß die Weltlinien der Schar auch auf den ganzen Flächen oder Räumen senkrecht stehen.

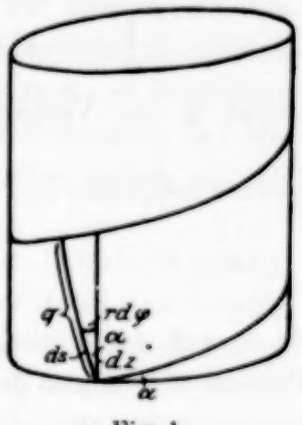


Fig. 1.

Das Wesentliche ist nun das, daß die Weltlinien unserer Schar alle diese orthogonalen Trajektorien, also ihre Ruhräume, nicht nur einmal schneiden, sondern nach Ablauf einer gewissen Eigenzeit, die in der Richtung der Weltlinien selbst zu messen ist, periodisch immer wiederkehrend. Wie groß dieses Stück ist, hängt von dem Radius $r$ der Bahn und von der Winkelgeschwindigkeit $\frac{d\varphi}{dt}$ ab. Aus der Fig. 1, in der der Anschaulichkeit halber die Zeitachse reell gewählt ist, ist zu erkennen, daß die Weltlinien der Schar mit der Achse des Zylinders den Winkel $\alpha$ bilden, wenn $\operatorname{tg}\alpha = r\frac{d\varphi}{dz}$ oder auch $\sin\alpha = r\frac{d\varphi}{ds}$ ist, wobei $z$ für $ict$ gesetzt ist und $s$ den Bogen der Weltlinie bedeutet. Dann bilden die orthogonalen Schraubenlinien denselben Winkel $\alpha$ mit dem Grundkreis des Zylinders, und wenn $q$ das Stück der Weltlinien zwischen zwei Schnittpunkten mit derselben Trajektorie ist, so ist

$$q = 2\pi r \sin\alpha = 2\pi r^2 \frac{d\varphi}{ds}.$$

Alle Weltlinien der Schar schneiden also nach Durchlaufen einer Länge $q = 2\pi r^2 \frac{d\varphi}{ds}$ immer wieder dieselbe Trajektorie. Das bedeutet, ins Minkowskische übertragen, die Eigenzeit

$$\frac{q}{ic} = \frac{2\pi r^2}{ic} \cdot \frac{d\varphi}{dz} \cdot \frac{dz}{ds} = -\frac{2\pi r^2}{c^2} \frac{d\varphi}{dt} \frac{dz}{ds}.$$

Die Größe $\frac{ds}{dz}$ ist offenbar nichts anderes als

$$\sqrt{1 + r^2 \left(\frac{d\varphi}{dz}\right)^2} = \sqrt{1 - \frac{r^2}{c^2}\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)^2} = \sqrt{1 - \beta^2},$$

worin $\beta$ das Verhältnis der Streckengeschwindigkeit $r \frac{d\varphi}{dt}$ zur Lichtgeschwindigkeit $c$ ist. Danach wäre also die Periode $T = \frac{q}{ic}$ der Eigenzeit

$$\frac{2\pi r^2}{c^2\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d\varphi}{dt},$$

da es auf das Vorzeichen offenbar nicht ankommt. Nach Ablauf dieser Periode nimmt also die Eigenzeit immer wieder dieselben Werte an. Andererseits ist aber die azimutale Quantenbedingung nach Sommerfeld

$$\int_0^{2\pi} p_\varphi d\varphi = \int_0^{2\pi} \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{r^2 d\varphi}{dt} d\varphi = 2\pi m_0 \left[\frac{r^2}{\sqrt{1-\beta^2}} \frac{d\varphi}{dt}\right] = n \cdot h.$$

(Der in eckigen Klammern stehende Ausdruck ist nach dem Flächensatz konstant, $m_0$ ist die Ruhmasse des Elektrons, $h$ das Plancksche Wirkungsquantum.)

Vergleicht man diese Tatsache mit dem obigen Ergebnis, so folgt

$$m_0 c^2 T = n \cdot h,$$

$$T = n \cdot \frac{h}{m_0 c^2}.$$

Man kann sich des Eindrucks nicht erwehren, daß die Eigenzeit $\frac{h}{m_0 c^2}$ des Elektrons eine ganz besondere Rolle spielt. Nach ihrem ein- oder mehrmaligen Ablauf muß das Elektron unter die anfänglichen Bedingungen zurückkehren, da es in seinen ursprünglichen Ruhraum wieder eintritt. Kann es das nicht tun, so ist es mit sich selbst nicht im Gleichgewicht und muß positiv oder negativ strahlen, d. h. emittieren oder absorbieren.

Die Untersuchung der Kreisbahnen des Elektrons im Wasserstoffatom hat also zu der Erkenntnis geführt, daß die Zeitspanne $\frac{h}{m_0 c^2}$,

d. h. rund $0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec, im „Leben" des Elektrons eine besondere Rolle spielt. Dies kann also nicht das starre, tote Ding sein, das wir gewohnt sind uns vorzustellen, sondern ist irgendwelchen Schwankungen unterworfen, die sich in dem unabänderlichen, nur von der eigenen Gesetzlichkeit vorgeschriebenen Zeitmaß von $0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec vollziehen. Worin diese Schwankungen bestehen, vermögen wir allerdings jetzt noch nicht zu sagen. Wahrscheinlich sind Ladung und Ruhmasse daran unbeteiligt, sofern die für diese Größen bekannten Werte nicht nur Mittelwerte darstellen sollten; denkbar wäre aber eine Veränderung der räumlichen Größenverhältnisse. Denn was wir als Radius des Elektrons zu bezeichnen gewohnt sind, beruht auf einer sicher unzulässigen Übertragung der Gesetze der klassischen Elektrodynamik, die nur im großen gelten, auf das kleine Elektron.

II. Die Ellipsenbahnen. Azimutale Quantenbedingung. Es fragt sich nun, ob sich die so gewonnene Einsicht bei den komplizierteren Bahntypen bewährt. Außer dem Kreise sind im Wasserstoffatom ellipsenähnliche Bahnen möglich, und diesen entsprechen Weltlinien von weniger einfacher Art. Man kann diese durch die Gleichungen $\varphi = \Phi(r)$, $z\,(=ict) = Z(r)$ kennzeichnen, aber auch statt des Abstandes $r$ vom Anziehungsmittelpunkt den Bogen $s$ der Weltlinie als unabhängige Veränderliche wählen. Natürlich ist

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2 + dz^2 = (1 + r^2 \Phi'^2_{(r)} + Z'^2_{(r)})\, dr^2.$$

Da jetzt aber die innere Kongruenz jeder einzelnen Weltlinie in sich fehlt, erfüllt die Gesamtheit aller zu einer gegebenen kongruenten Linie nicht mehr (bei Weglassung der dritten räumlichen Koordinate) nur eine Zylinderfläche, sondern den ganzen Raum des Hohlzylinders zwischen dem größten und dem kleinsten Wert von $r$, die dem Aphel und dem Perihel des Elektrons entsprechen. Es fragt sich nun, ob es möglich ist, zu dieser doppelt unendlichen Schar von Weltlinien orthogonale Trajektorienflächen zu konstruieren. Da die Richtungskosinus der Tangente an die Weltlinie durch $\frac{dr}{ds}$, $r\frac{d\varphi}{ds}$ und $\frac{dz}{ds}$ gegeben sind, müßte die Differentialgleichung der orthogonalen Fläche sein:

$$\frac{dr}{ds}\, dr + r^2 \frac{d\varphi}{ds}\, d\varphi + \frac{dz}{ds}\, dz = 0.$$

Diese ist aber nur integrabel, wenn der linksstehende Ausdruck ein volles Differential ist. Untersucht man ihn daraufhin, so ist dabei zu bedenken, daß in der doppelt unendlichen Schar von Weltlinien die Aus-

drücke $\frac{dr}{ds}$, $r^2\frac{d\varphi}{ds}$ und $\frac{dz}{ds}$ Funktionen nur von $r$ sind, und daß daher die Integrabilitätsbedingung

$$\frac{dr}{ds}\left[\frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{dz}{ds}-\frac{\partial}{\partial z}r^2\frac{d\varphi}{ds}\right]+r^2\frac{d\varphi}{ds}\left[\frac{\partial}{\partial z}\frac{dr}{ds}-\frac{\partial}{\partial r}\frac{dz}{ds}\right]$$
$$+\frac{dz}{ds}\left[\frac{\partial}{\partial r}r^2\frac{d\varphi}{ds}-\frac{\partial}{\partial\varphi}\frac{dr}{ds}\right]=0$$

sich auf

$$r^2\frac{d\varphi}{ds}\frac{d}{dr}\frac{dz}{ds}=\frac{dz}{ds}\frac{d}{dr}r^2\frac{d\varphi}{ds}$$

reduziert, die durch

$$r^2\frac{d\varphi}{ds}=k\frac{dz}{ds}\quad\text{oder}\quad r^2\frac{d\varphi}{dz}=k$$

gelöst wird, wobei $k$ eine willkürliche Konstante ist. Diese Gleichung ist nicht erfüllt, da nach dem Flächensatz wohl $r^2\frac{d\varphi}{ds}$, aber nicht $r^2\frac{d\varphi}{dz}$ oder, was auf dasselbe herauskommt, $\frac{dz}{ds}$ eine Konstante, sondern nach dem Energiesatze gleich $a+\frac{b}{r}$ ist. Demnach ist es nicht möglich, zu der doppelt unendlichen Schar von Weltlinien eine orthogonale Trajektorienfläche zu finden, und man hat seine Ansprüche niedriger zu schrauben.

Die Einbuße ist nicht gar so groß, wenn man bedenkt, daß die Orthogonalflächen eigentlich auch gar nicht viel genutzt hätten. Die Kurvenlänge der Weltlinien zwischen zwei benachbarten Trajektorienflächen ist nämlich im allgemeinen nicht unabhängig vom Ort (in unserem Falle also von $r$), und es wäre demnach nicht möglich gewesen, diese Kurvenlänge als Koordinate für das Eigensystem des bewegten Elektrons zu wählen, wie das für die Kreisbahnen durchführbar gewesen ist. Wenn nämlich die Länge der auf einer Flächenschar überall senkrechten Kurvenschar derart unabhängig vom Ort sein soll, müssen die Kurven geodätische Linien der betreffenden Mannigfaltigkeit sein, und das ist natürlich hier ausgeschlossen; denn die von den kongruenten Weltlinien der Ellipsenbahnen erfüllte Mannigfaltigkeit ist die unverzerrte Minkowskiwelt, und deren Geodäten sind Gerade. Wohl aber war das bei den Kreisbahnen der Fall; denn die von deren Weltlinien erfüllte Mannigfaltigkeit hat eine Ausdehnung weniger und ist nur ein Zylindermantel, dessen Geodäten in der Tat die Schraubenlinien sind, wie die Aufrollung in die Ebene zeigt.

Das legt es nahe, auch im Falle der Ellipsenbahnen einmal zu versuchen, ob es nicht eine Fläche gibt, deren geodätische Linien durch die Weltlinien dieser Bahnen gegeben werden. Dann müssen deren Hauptnormalen mit den Flächennormalen zusammenfallen. Die Richtungs-

kosinus der Hauptnormalen sind nun den zweiten Differentialquotienten $\frac{d^2x}{ds^2}, \frac{d^2y}{ds^2}$ und $\frac{d^2z}{ds^2}$ proportional, von denen die ersten beiden wieder nach dem Coulombschen Gesetz proportional $x$ und $y$ sind. Das bedeutet aber, daß die Hauptnormale in die $rz$-Ebene fällt, und das gleiche gilt dann für die Flächennormale. Hieraus ergibt sich weiter, daß die Fläche, deren Geodäten die Weltlinien sind, die von ihnen erzeugte Umdrehungsfläche ist. Analytisch erhält man das so:

$$\frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{d^2x}{ds^2} : \frac{d^2y}{ds^2} = x : y,$$

also:

$$y\frac{\partial f}{\partial x} - x\frac{\partial f}{\partial y} = 0.$$

Bei der Umrechnung von

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz$$

in Zylinderkoordinaten

$$\frac{\partial f}{\partial x}(\cos\varphi\, dr - r\sin\varphi\, d\varphi) + \frac{\partial f}{\partial y}(\sin\varphi\, dr + r\cos\varphi\, d\varphi) + \frac{\partial f}{\partial z}dz$$

zeigt sich aber, daß $\frac{\partial f}{\partial \varphi} = x\frac{\partial f}{\partial y} - y\frac{\partial f}{\partial x}$, also in unserem Falle 0 wird.

Zeichnet man nun auf einer Umdrehungsfläche die orthogonalen Trajektorien, so ergibt sich ganz wie auf dem Zylinder $\sin\alpha = \frac{r\,d\varphi}{ds}$, wenn $\alpha$ den Winkel zwischen dem Linienelement $ds$ der Weltlinie und dem Meridian bedeutet. Der Gleichung $q = 2\pi r\sin\alpha$ entspricht hier die Differentialgleichung

$$dq = r\,d\varphi \,.\, \sin\alpha = \frac{r^2 d\varphi}{ds}\,d\varphi,$$

und es ist über $d\varphi$ von 0 bis $2\pi$ zu integrieren, wenn man den Abstand $q$ zwischen einer Trajektorie und ihrer eigenen Wiederholung erhalten will (Fig. 2). Somit wird

$$q = \int_0^{2\pi} \frac{r^2 d\varphi}{ds}\,d\varphi = 2\pi\left[\frac{r^2 d\varphi}{ds}\right]$$

ganz wie auf dem Zylinder wegen der Konstanz von $r^2\frac{d\varphi}{ds}$.

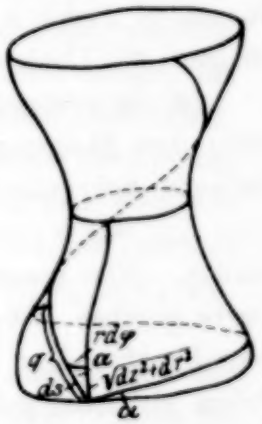



Fig. 2.

Demnach läßt sich die azimutale Quantenzahl der Ellipsenbahnen ganz wie die der Kreisbahnen auf die Annahme einer Schwankung im Zustande des Elektrons von der Dauer $\frac{h}{m_0 c^2} = 0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec zurückführen.

III. Die Ellipsenbahnen. Radiale Quantenbedingung. Um die radiale Quantenbedingung der Ellipsenbahnen abzuleiten, muß man aus der (bei Fortlassung der dritten räumlichen Ausdehnung) zweifach unendlichen Schar kongruenter Weltlinien eine einfach unendliche Schar auf andere Weise auslesen, als es bei der azimutalen Bedingung der Fall war. Auch jetzt werden die Linien dieser letzten Schar wieder eine Fläche erfüllen; aber es wird keine Umdrehungsfläche mehr sein. Außer dieser haben noch die Schraubenflächen die Eigenschaft, daß die Richtungskosinus der Normalen nur von dem Radius $r$ abhängen, wie sich aus dem Ansatz für die Tangentialebene,

$$\gamma_1 dr + r\gamma_2 d\varphi + \gamma_3 dz = 0,$$

ergibt. Soll dieser Ausdruck ein vollständiges Differential sein, wobei die Richtungskosinus $\gamma_1$, $\gamma_2$ und $\gamma_3$ der Normalen nur Funktionen von $r$ sind, so folgt aus

$$\gamma_1\left(\frac{\partial r\gamma_2}{\partial z} - \frac{\partial \gamma_3}{\partial \varphi}\right) + r\gamma_2\left(\frac{\partial \gamma_3}{\partial r} - \frac{\partial \gamma_1}{\partial z}\right) + \gamma_3\left(\frac{\partial \gamma_1}{\partial \varphi} - \frac{\partial r\gamma_2}{\partial r}\right) = 0,$$

daß $r\gamma_2 = -k\gamma_3$ mit konstantem $k$ ist. Der Differentialgleichung der Tangentialebene kann man nach Division durch $\gamma_3$ die Gestalt geben

$$R' dr - k d\varphi + dz = 0,$$

die, da $R'$ nur von $r$ abhängt, sofort integrierbar ist:

$$R - k\varphi + z = 0.$$

Mit dieser Gleichung ist die der Schraubenfläche durch eine gegebene Kurve $\varphi = \Phi_{(r)}$, $z = Z_{(r)}$ gleichbedeutend:

$$z - Z_{(r)} = k(\varphi - \Phi_{(r)}),$$

da nur $R$ gleich $k \cdot \Phi_{(r)} - Z_{(r)}$ anzusetzen ist. Für $k = 0$ erhält man übrigens die Umdrehungsfläche als besonderen Fall der Schraubenfläche.

Ist die erzeugende Kurve wie in unserem Falle periodisch, so ist es nötig, dem Steigungsverhältnis $k$ nur diskrete Werte zu geben. Die entstehende Schraubenfläche liegt ganz zwischen zwei Zylindermänteln $r = r_{max}$ und $r = r_{min}$, die von ihr in je einer Schraubenlinie berührt werden. Von diesen Linien sind die Berührungspunkte der erzeugenden Kurve gegeben. Wegen der Vorrückung des Perihels (und Aphels) liegen diese Punkte nicht auf einer geraden Seitenlinie des Zylinders, sondern rücken eben bei jedem Umlauf etwas vor. Die Fig. 3 möge die Aufrollung des Aphelzylinders $r = r_{max}$ in die Ebene darstellen. Die mit

gleichen Buchstaben bezeichneten Punkte sind dann nur die durch die Aufrollung erzeugten Wiederholungen desselben Punktes. Der gleiche Index dagegen bezeichnet Punkte auf derselben Kurve, die durch die Aufrollung natürlich wiederholt erscheint. Zu bemerken ist, daß selbstverständlich nicht die fast auf derselben geraden Seitenlinie liegenden Punkte danach denselben Index bekommen müssen, sondern daß diese jedesmal um einen Schritt, der dem Umfang des Zylinders entspricht, zur Seite verschoben sein müssen. Dabei entspricht die in der Figur gewählte Richtung des Schrittes einer Vorrückung des Aphels.

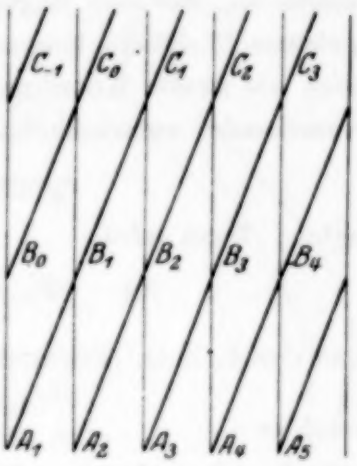


Fig. 3.

Wie man nun durch die so erhaltenen Punkte die Berührungslinie der gesuchten Fläche mit dem Aphelzylinder legt, ist an sich gleichgültig, nur muß es nach der obigen Untersuchung eine Gerade sein, die infolge der Aufrollung sich parallel wiederholt. Man sieht aber gleich, daß es unzweckmäßig wäre, diese Gerade ganz unabhängig von anderen Punktreihen durch eine von ihnen, z. B. durch die Punkte $A$ zu legen, da ja dann durch $B, C$ usw. natürlich wieder Parallele gezogen werden müßten. Wäre also das Steigungsverhältnis ganz beliebig, so müßten diese Gerade die Fläche unendlich dicht erfüllen, d. h. es müßte die gesuchte Fläche den Aphelzylinder überall berühren. Dann käme aber überhaupt keine Fläche, sondern wieder die doppelt unendliche Schar der Weltlinien heraus. Es kann also nicht anders sein, als daß die durch $A$ gezogenen Parallelen irgendwelche andere Punkte ebenfalls treffen, was sich dann natürlich periodisch wiederholen würde.

Nimmt man nun z. B. $A_1 B_3$ als Lage der Berührungslinie an, so würde das bedeuten, daß sie den Zylinder zweimal umschlingt, während die erzeugende Kurve es nur einmal tut. Das erkennt man daraus, daß sich zwischen $A_1 B_3$ und $B_1 C_3$ eine durch $B_2$ gehende Parallele einschiebt. Auf diese Weise würde außer der einen durch kongruente Verschiebung der gegebenen Kurve entstehenden Schar noch eine zweite (bei Wahl von $A_1 B_4$ noch zwei weitere usf.) zur Fläche gehören. Das könnte man nur dadurch vermeiden, daß man als Lage der Berührungslinie $A_1 B_2$, $A_1 C_2$ usw. oder $A_1 B_0$, $A_1 C_0$ usw. wählen würde.

Man könnte sich aber auch für $A_1 A_2 = A_1 A_0$ entschließen und erhielte so die Umdrehungsfläche. Ebenso erhält man eine Fläche besonderer Art, wenn man $A_1 B_1$ als Lage der Berührungslinie wählt.

Während alle anderen Schraubenflächen die Achse des Zylinders einschließen, liegt sie für diese Fläche außerhalb. Die Fläche, die in diesem Falle entsteht, kann mit der Oberfläche eines (allerdings verhältnismäßig dicken) biegsamen Drahtes verglichen werden, der in Schraubenwindungen um einen Zylindermantel gelegt wird, der natürlich dann dem Perihelzylinder entsprechen würde. Gerade diese Fläche soll nun betrachtet werden.

Will man nun auf einer derartigen Fläche ein Koordinatensystem einführen, das den Bogen der mit der durch $\varphi = \Phi_{(r)}$, $z = Z_{(r)}$ gegebenen Weltlinie kongruenten Kurven als eine Koordinate benutzt, hat man als zweite Koordinate eine Größe $\gamma$ zu benutzen, die diese Kurven voneinander unterscheidet. Am einfachsten geht das, wenn man

$$\varphi - \Phi_{(r)} = \frac{1}{k}(z - Z_{(r)}) = \gamma$$

setzt. Dann wird

$$d\varphi - \Phi'_{(r)}\,dr = \frac{1}{k}(dz - Z'_{(r)}\,dr) = d\gamma,$$

und das L. E. Q. (Linienelementquadrat)

$$ds^2 = dr^2 + r^2 d\varphi^2 + dz^2$$

wird zu

$$ds^2 = dr^2 + r^2[d\gamma + \Phi'_{(r)}\,dr]^2 + [k\,d\gamma + Z'_{(r)}\,dr]^2.$$

$$ds^2 = dr^2[1 + r^2\Phi'^2_{(r)} + Z'^2_{(r)}] + 2\,dr\,d\gamma[r^2\Phi'_{(r)} + kZ'_{(r)}] + d\gamma^2(r^2 + k^2).$$

Der erste Summand ist gerade das Quadrat des Bogens $d\sigma$ einer Kurve der kongruenten Weltlinienschar, wobei $\sigma$ als Funktion von $r$ zu messen ist von einem beliebigen, aber für alle Linien gleichen Werte $r_0$ von $r$ an:

$$\sigma = \int_{r_0}^{r} \sqrt{1 + r^2\Phi'^2_{(r)} + Z'^2_{(r)}}\,dr.$$

Führt man nun $\sigma$ statt $r$ als Koordinate in das L. E. Q. ein, so erhält dies die Gestalt

$$ds^2 = d\sigma^2 + 2\,d\sigma\,d\gamma\left[r^2\frac{d\Phi}{d\sigma} + k\frac{dZ}{d\sigma}\right] + d\gamma^2(r^2 + k^2).$$

Dabei ist nun $r$ als Funktion von $\sigma$ anzusehen, und $\sqrt{r^2 + k^2}\,d\gamma$ mißt wegen der obigen Festsetzung von $r_0$ den Bogen der Linien, für die $r$ (und $\sigma$) konstant ist.

Wie man sieht, stehen die $\sigma$-Linien, für die $\gamma$ konstant ist, nicht mehr senkrecht auf den $\gamma$-Linien, für die $\sigma$ oder $r$ konstant ist. Um das zu erreichen, müßte man von der obigen Bestimmung für $r_0$ absehen. Das kann man auch nachträglich noch zu erreichen suchen, wenn man für $\sigma$ eine andere Veränderliche $\tau$ nach der Gleichung

$$\sigma = \tau - f_{(\gamma)}, \quad d\sigma = d\tau - f'_{(\gamma)}\,d\gamma$$

einführt. Die nur von $\gamma$, d. h. der Wahl der Kurve innerhalb der kongruenten Schar, abhängige Funktion $f_{(\gamma)}$ gibt dann die Länge des Bogens dieser Kurve von dem konstanten $r_0$ bis zu dem neuen Anfangspunkt der Messung an. Alle diese Anfangspunkte liegen dann auf einer Anfangskurve, für die $\tau = 0$ ist.

Fig. 4.

Führt man nun $\tau$ statt $\sigma$ in das L. E. Q. ein, so erhält man für dieses:

$$ds^2 = d\tau^2 + 2\,d\tau\,d\gamma\left[r^2\frac{d\Phi}{d\sigma} + k\frac{dZ}{d\sigma} - f'_{(\gamma)}\right]$$
$$+ d\gamma^2\left[r^2 + k^2 - 2f'_{(\gamma)}\left(r^2\frac{d\Phi}{d\sigma} + k\frac{dZ}{d\sigma}\right) + f'^2_{(\gamma)}\right].$$

Orthogonalität der $\tau$- (oder $\sigma$-) Linien zu den neuen $\gamma$-Linien kann nur vorhanden sein, wenn

$$r^2\frac{d\Phi}{d\sigma} + k\frac{dZ}{d\sigma} = f'_{(\gamma)}$$

ist. Da aber $f_{(\gamma)}$ und damit auch $f'_{(\gamma)}$ nur von $\gamma$ abhängen soll, darf die linke Seite nicht von $r$ abhängen, sondern müßte konstant sein. Das trifft in unserem Falle nur für $k = 0$, also die Umdrehungsfläche, zu, woraus dann weiter die azimutale Quantenbedingung folgte. Für irgend ein anderes $k$ kann man an der obigen Gleichung nicht festhalten und deshalb auch, wie vorauszusehen war, zu den $\sigma$-Linien keine orthogonale Kurvenschar finden, da ja dann die $\sigma$-Linien wieder geodätisch sein müßten.

Da volle Orthogonalität also, wie selbstverständlich, nicht erreichbar ist, muß man sich mit der größtmöglichen Annäherung begnügen, die dadurch gegeben ist, daß die Bedingung zwar nicht in jedem Punkte, wohl aber im Durchschnitt erfüllt ist, daß also

$$\int\left(r^2\frac{d\Phi}{d\sigma} + k\frac{dZ}{d\sigma}\right)d\gamma = \int f'_{(\gamma)}\,d\gamma$$

ist, wobei $\gamma$ über einen solchen Bereich zu erstrecken ist, daß $r$ bei einem Umlauf um die Fläche einmal alle Werte durchläuft, die es annehmen kann, und zu seinem Anfangswert zurückkehrt.

Um nun auf der linken Seite, deren Integrand im wesentlichen von $r$ abhängt, auch das Differential $d\gamma$ durch ein mit $r$ zusammenhängendes zu ersetzen, muß daran gedacht werden, daß

$$d\gamma = d\varphi - \Phi'_{(r)}\,dr \quad \text{oder} \quad d\gamma = \frac{1}{k}\,(dz - Z'_{(r)}\,dr)$$

ist. Wegen der Kongruenz der Weltlinien innerhalb der Schar kann man die Punkte der Anfangskurve $\tau = 0$ alle auf eine und dieselbe Weltlinie durch Kurven $r = \text{const}$ übertragen (z. B. $A$ auf $A'$), ohne an dem Werte von $f_{(\gamma)}$ etwas zu ändern (vgl. Fig. 4). Nun kann man den Umlauf um die Fläche, bei dem $r$ alle Werte durchlaufend zu seinem Anfangswert zurückkehren muß, sich z. B. so vollzogen denken, daß $z$ konstant bleibt, also $dz = 0$ ist. So erhält man für das linke Integral die Summe der beiden folgenden:

$$\int r^2 \frac{d\Phi}{d\sigma} d\gamma + k \int \frac{dZ}{d\sigma} d\gamma = \int r^2 \frac{d\Phi}{d\sigma} d\varphi - \int r^2 \frac{d\Phi}{d\sigma} \frac{d\Phi}{dr} dr - \int \frac{dZ}{d\sigma} \frac{dZ}{dr} dr.$$

Wegen der Konstanz von $r^2 \frac{d\Phi}{d\sigma}$ ist das erste Integral 0, da $\varphi$ zu seinem Ausgangswert bei einem Umlauf um die Fläche zurückkehrt. Das übrige wird

$$-\int (r^2 \Phi'^2_{(r)} + Z'^2_{(r)}) \frac{dr}{d\sigma} dr = -\int \left(\frac{d\sigma^2}{dr^2} - 1\right) \frac{dr^2}{d\sigma} = \int \frac{dr}{d\sigma} dr - \int d\sigma.$$

Das Integral auf der rechten Seite $\int f'_{(\gamma)} d\gamma$ ist natürlich $f_{(\gamma)}$, d. h. der Wert, zu dem $0A'$ anwächst, wenn $A$ die ganze Kurve $\tau = 0$ durchläuft; das ist aber die ganze Länge $\Sigma$ einer Weltlinie innerhalb einer vollen Periode zwischen zwei gleichen Werten von $r$, vermindert um das Stück $0B$ zwischen dem ersten und dem zweiten Schnittpunkt der Weltlinie und der Kurve $\tau = 0$, aber mit dem negativen Zeichen (vgl. Fig. 4). So erhält man

$$\int \frac{dr}{d\sigma} dr - \Sigma = -(\Sigma - 0B), \quad \text{d. h.} \quad \int \frac{dr}{d\sigma} dr = 0B.$$

Das Integral links ist natürlich auch über eine volle Periode, d. h. von einem Maximalwert von $r$ bis zum nächsten, zu erstrecken. Der Integrand $\frac{dr}{d\sigma}$ ist bis auf den konstanten Faktor $im_0c$ das radiale Impulsmoment, und es läuft demnach die letzte Gleichung auf die radiale Quantenbedingung hinaus, nämlich, daß das Kurvenstück $0B$ der Weltlinie zwischen den beiden Durchschnittspunkten mit derselben $\tau$-Linie, die zwar nicht orthogonal zu ihr steht, aber dieser Bedingung unter den gegebenen Umständen so nahe wie möglich kommt, ganz bestimmte Werte annehmen kann, die als kleine Vielfache einer und derselben Größe angesehen werden müssen. Genau wie bei der azimutalen Bedingung ergibt sich daraus, daß die Eigenzeit, die das Elektron braucht, um von einer solchen

$\tau$-Linie wieder bis zu dieser zu gelangen, ein kleines Vielfaches der Normalzeit $\frac{h}{m_0 c^2} = 0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec sein muß.

Demnach wäre es in dem einfachsten Falle des Wasserstoffatoms, noch dazu unter Annahme eines unbeweglichen Kerns, gelungen, die Quantenbedingungen aus der Hypothese einer Normalzeit des Elektrons herzuleiten, die ihm in irgendwelcher Weise eigentümlich ist. Die Berechtigung dieser Anschauungsweise liegt in der Tatsache, daß nicht nur die Weltlinien der Elektronen als etwas Reales anzusehen sind, sondern auch ihre Trajektorien, die soweit als möglich zu ihnen orthogonal anzunehmen sind und die zu ihnen gehörigen Ruhräume zusammensetzen.

Wieweit diese Betrachtungsweise in verwickelteren Fällen sich durchführen läßt, müßte noch untersucht werden. Für die Mitbewegung des Kerns glaube ich als aussichtsreich die Annahme einer von dieser abhängigen Abweichung von der Orthogonalität ansehen zu können. Grundsätzlich aber läßt schon die Durchführung der einfachsten Fälle die Berechtigung des eingeschlagenen Verfahrens erkennen. Dabei soll der Wert der bisherigen Methode, die die Impulsmomente benutzt, natürlich nicht herabgesetzt werden. Als heuristisches Prinzip wird sie der neuen Betrachtungsweise fürs erste ungeheuer überlegen bleiben, da diese ihre Berechtigung nur dadurch nachweisen kann, daß sie zu denselben Ergebnissen führt wie das ältere Verfahren.

Der Gewinn liegt in dem Verständnis der Quanten aus der Weltgeometrie, wobei allerdings die Vorstellung des toten Elektrons aufgegeben werden muß. An seine Stelle tritt ein lebendiges Wesen, dessen 123 bis 124 Trillionen mal in der Sekunde sich wiederholender Pulsschlag seine Bewegungen quantenhaft regelt.

# Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen.

Von **J. Frenkel** in Leningrad.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. März 1925.)

**Es werden entscheidende Gründe gegen die übliche Vorstellung von ausgedehnten Elektronen angeführt und die Grundzüge einer Elektrodynamik, die sich von dieser Vorstellung freimacht und die Elektronen als punktförmige Kraftzentra betrachtet, angedeutet. Dabei ergibt sich, daß die Maxwell-Lorentzschen Differentialgleichungen spezielle Lösungen gestatten, die von den „retardierten" und „voreilenden" Potentialen verschieden sind, und die vielleicht für die Quantentheorie von Bedeutung sein könnten. Ferner werden die Bewegungsgleichungen eines Elektrons und das damit verknüpfte Problem der Masse diskutiert. Im 3. Teil ist auf die Umformung des Energiebegriffs hingewiesen, welche aus der Nichtexistenz von „Selbstkräften" folgt. Dabei wird die übliche totale elektromagnetische Energie (und der Energiestrom) durch die entsprechende Größe, welche die gegenseitige Wirkung verschiedener Elektronen aufeinander bestimmt, ersetzt.**

Einleitung. In einer vorläufigen Notiz habe ich auf eine fundamentale Schwierigkeit in der elektromagnetischen Theorie der Masse und auf die damit verknüpfte Unzulässigkeit der üblichen Vorstellung von räumlich ausgedehnten Elektronen hingewiesen[1]). Die erwähnte Schwierigkeit liegt in dem zu hohen Massendefekt von Helium — wie auch von schwereren Atomen — in bezug auf Wasserstoff. Bei der Zusammenpackung von Protonen und Elektronen zu einem Atomkern wird bekanntlich für jedes Proton 0,008 seiner Masse verloren. Wenn die Masse eines Protons oder Elektrons durch die Wirkung ihrer unendlich kleinen Elemente aufeinander bedingt wäre, so könnte der Massendefekt, welcher durch das Zusammenwirken von Protonen und Elektronen bedingt wird, die doppelte Masse des leichteren Teilchens für jedes Paar niemals übertreffen. In Wirklichkeit ist aber die Masse eines Elektrons etwa 16 mal kleiner als der erwähnte Massendefekt.

Es scheint mir aus dieser Schwierigkeit nur einen Ausweg zu geben — nämlich die Elektronen und Protonen als nicht nur physikalisch, sondern auch als geometrisch unteilbare Dinge zu betrachten. Geometrisch unteilbar ist aber nur ein Punkt. Wir wollen deshalb die Elektronen und Protonen als Punktladungen behandeln und ihre Masse als eine primäre, von der Ladung unabhängige Eigenschaft betrachten.

---

[1]) Naturwissenschaften **12**, 882, 1924. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Prof. P. Ehrenfest für seine Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Der Zweck dieser Arbeit besteht darin, die hauptsächlichen durch unsere Auffassung geforderten Abänderungen in den Prinzipien der Elektrodynamik anzudeuten.

## I. Das elektromagnetische Feld punktförmiger Elekronen[1]).

§ 1. Die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen für das elektromagnetische Feld können ungeändert bleiben, wenn die elektrische Ladungsdichte überall gleich 0 gesetzt wird, ausschließlich solcher „singulärer" Punkte, wo sich Elektronen befinden. Dabei muß das Integral $\int E_n dS$, erstreckt über eine geschlossene Fläche $S$, die einen einzigen dieser Punkte umschließt, gleich $4\pi e$ bleiben ($\pm e$ = die Elementarladung). Man kann dies selbstverständlich als einen Grenzfall der gewöhnlichen Verteilung betrachten, bei welcher die Ladungsdichte $\varrho$ in einem endlichen Raume, der als das Volum $V$ des Elektrons definiert wird, einen endlichen Wert behält. Geht man zur Grenze $V \to 0$ mit der Bedingung $\int \varrho dV = e = \text{const}$ über, so bekommt man die wohlbekannten Liénard-Wiechertschen Ausdrücke für die elektromagnetischen Potentiale einer bewegten Punktladung

$$\varphi = \frac{e}{\left[R\left(1 - \frac{v_r}{c}\right)\right]_0} = \frac{e}{\left[R\left(1 + \frac{1}{c}\frac{dR}{dt'}\right)\right]_{t'=t_0'}}, \quad A = e\frac{v_0'}{c}, \tag{1}$$

wo $R_0$ den Abstand und $v_0'$ den Geschwindigkeitsvektor des Elektrons im Augenblick

$$t_0' = t - \frac{R(t_0')}{c} \tag{2}$$

bedeuten.

Bei der Ableitung von (1) geht man üblicherweise von den Formeln

$$\varphi = \int \frac{\varrho'}{R} dV', \quad A = \int \frac{\varrho' v'}{cR} dV' \tag{3}$$

aus, die einem kontinuierlich verbreiteten „elektrischen Fluidum" entsprechen[2]). Wir wollen hier einen anderen Weg einschlagen, bei welchem dasselbe Resultat direkt aus den Differentialgleichungen

$$\left.\begin{aligned} \nabla^2\varphi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2} &= -4\pi\varrho, \quad \nabla^2 A - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 A}{\partial t^2} = -4\pi\varrho\frac{v}{c}, \\ \operatorname{div} A + \frac{1}{c}\frac{\partial\varphi}{\partial t} &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

[1]) Im folgenden werden wir die Protonen als positive Elektronen bezeichnen.
[2]) Abraham, Theorie der Elektrizität, II.

erhalten wird, ohne daß man die Fiktion eines elektrischen Fluidums heranzuziehen braucht. Diesen Weg[1]) kann man als eine Verallgemeinerung des üblichen Verfahrens für die Ermittlung des elektrostatischen Potentials einer ruhenden Punktladung betrachten.

Führen wir ein rechtwinkliges Koordinatensystem $X_1 X_2 X_3$ ein und setzen $ict = x_4 (i = \sqrt{-1})$, so nehmen die Differentialgleichungen für $\varphi$ bzw. die Komponenten $A_1, A_2, A_3$ von $A$ die folgende Form an:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_3^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial x_4^2} = 0. \tag{5}$$

Dabei müssen die Punkte $P'(x_1', x_2', x_3')$, wo sich das betrachtete Elektron im Augenblick $t' = \frac{x_4'}{ic}$ befindet, als **singuläre Punkte** der Funktion $\psi$ für die Zeit $t = t'$ behandelt werden. Fassen wir $x_1, x_2, x_3, x_4$ als die rechtwinkligen Koordinaten eines Punktes $Q$ der vierdimensionalen „Welt" auf, so können wir sagen, daß die Weltlinie des Elektrons

$$x_1' = f_1(t'), \quad x_2' = f_2(t'), \quad x_3' = f_3(t'), \quad x_4' = ict' \tag{6}$$

eine singuläre Linie der Funktion $\psi$ bildet. Man kann nun leicht zeigen, daß diese Funktion dargestellt werden kann als eine Superposition der Lösungen $\psi_{Q'}$ von (5), die einer kontinuierlichen Reihe von einzelnen singulären Punkten $Q'$ der erwähnten Linie entsprechen. Dabei aber müssen wir, wie sich sogleich herausstellen wird, nicht nur mit reellen, sondern auch mit **imaginären Punkten**, die sich aus (6) für komplexe Werte der Zeit $t'$ ergeben, rechnen[2]).

Die Funktion $\psi_{Q'}$ muß offenbar nur von dem vierdimensionalen Abstand des Poles $Q'$ von dem betrachteten Weltpunkt $Q(x_1, x_2, x_3, x_4)$ abhängen. Bezeichnen wir diesen Abstand mit $S$, wo

$$\begin{aligned} S^2 &= (x_1 - x_1')^2 + (x_2 - x_2')^2 + (x_3 - x_3')^2 + (x_4 - x_4')^2 \\ &= R^2 - c^2(t - t')^2, \end{aligned} \tag{7}$$

so hat man

$$\frac{\partial \psi_{Q'}}{\partial x_k} = \frac{d\psi_{Q'}}{dS}\frac{\partial S}{\partial x_k} = \frac{d\psi_{Q'}}{dS}\frac{x_k - x_k'}{S}, \quad \frac{\partial^2 \psi_{Q'}}{\partial x_k^2} = \frac{d^2\psi_{Q'}}{dS^2}\frac{(x_k - x_k')^2}{S^2} + \frac{d\psi_{Q'}}{dS}\frac{S^2 - (x_k - x_k')^2}{S^3}$$

[1]) Der zuerst von Herglotz (Götting. Nachr. 1904) vorgeschlagen war.

[2]) Dabei wird vorausgesetzt, daß die Funktionen $f_1, f_2, f_3$, welche zwar nur für die reellen Werte von $t'$ gegeben sind, eine direkte analytische Fortsetzung in der ganzen $t'$-Ebene gestatten. Die entsprechenden Beschränkungen der Bewegungstypen wollen wir hier nicht diskutieren.

und folglich

$$\sum_{k=1}^{4} \frac{\partial^2 \psi_{Q'}}{\partial x_k^2} = \frac{d^2 \psi_{Q'}}{dS^2} + \frac{3}{S} \frac{d \psi_{Q'}}{dS} = 0,$$

woraus sich leicht ergibt

$$\psi_{Q'} = \frac{\alpha}{S^2} \tag{8}$$

(die additive Integrationskonstante kann gleich Null gesetzt werden).

Um nun mittels (8) zur gesuchten „Linienlösung" von (5) für $A_1$, $A_2$, $A_3$ und $A_4 = i\varphi$ zu gelangen, die der Bedingung

$$\operatorname{div} A + \frac{1}{c} \frac{\partial \varphi}{\partial t} = 0,$$

d. h.

$$\frac{\partial A_1}{\partial x_1} + \frac{\partial A_2}{\partial x_2} + \frac{\partial A_3}{\partial x_3} + \frac{\partial A_4}{\partial x_4} = 0 \tag{9}$$

genügen soll, muß man $\alpha$ proportional

$$dx_k' = \frac{dx_k'}{dt'} dt' \quad (k = 1, 2, 3, 4)$$

setzen und die entsprechenden Ausdrücke über irgend eine geschlossene Kurve in der komplexen $t'$-Ebene, unter Berücksichtigung der Beziehungen (6), integrieren.

In der Tat, setzt man allgemein

$$A_k = \int \frac{\alpha_k' \, dx_k'}{S^2} = \int \frac{\alpha_k' \frac{dx_k'}{dt'}}{S^2} \, dt', \tag{10}$$

wo $\alpha_k'$ ($k = 1, \ldots, 4$) noch unbestimmte Funktionen von $t'$ bedeuten, so wird

$$\frac{\partial A_k}{\partial x_k} = \int \alpha_k' \frac{\partial}{\partial x_k}\left(\frac{1}{S^2}\right) dx_k' = -\int \alpha_k' \frac{\partial}{\partial x_k'}\left(\frac{1}{S^2}\right) dx_k'$$

und folglich

$$\sum_{k=1}^{4} \frac{\partial A_k}{\partial x_k} = -\int \sum_{k=1}^{4} \alpha_k' \frac{\partial}{\partial x_k'}\left(\frac{1}{S^2}\right) \frac{dx_k'}{dt'} dt'.$$

Soll dieser Ausdruck identisch, d. h. unabhängig von den Beziehungen (6), verschwinden, so muß die Bedingung

$$\alpha_1' = \alpha_2' = \alpha_3' = \alpha_4' = \text{const} \tag{10a}$$

erfüllt werden und der Integrationsweg geschlossen sein, da nur in diesem Falle

$$\sum_{k=1}^{4} \frac{\partial A_k}{\partial x_k} = -\text{const} \int \frac{d}{dt'}\left(\frac{1}{S^2}\right) dt' \equiv 0$$

ist.

Es ist also, wenn die Konstante (10a) durch $\frac{\beta e}{2\pi i}$ bezeichnet wird ($e$ bedeutet die Ladung des betrachteten Elektrons und $\beta$ einen noch unbestimmten Koeffizient):

$$A_k = \beta e \frac{1}{2\pi i} \oint \left( \frac{d x_k'}{d t'} \Big/ S^2 \right) dt', \tag{11}$$

d. h. $A_k$ ist gleich dem Produkt von $\beta e$ mit der Summe der Residuen der Funktion $\frac{\frac{d x_k'}{d t'}}{S^2}$ in Bezug auf solche Wurzeln der Gleichung

$$S^2 \equiv R^2 - c^2 (t - t')^2 = 0, \tag{11a}$$

die von der Integrationskurve umschlossen sind.

Bezeichnet man eine dieser Wurzeln mit $t' = t_n'$, so wird das entsprechende Residuum von $\frac{d x_k'}{d t'} \Big/ S^2$ gleich

$$\left( \frac{d x_k'}{d t'} \Big/ \frac{d S^2}{d t'} \right)_{t' = t_n'}$$

oder, da

$$\frac{d S^2}{d t'} = 2 \left[ R \frac{d R}{d t'} + c^2 (t - t') \right] \quad \text{und} \quad R_n = \pm c (t - t_n'),$$

$$\operatorname*{Reh}_{t' = t_n'} \left( \frac{d x_k'}{d t'} \Big/ S^2 \right) = \frac{\frac{d x_k'}{c d t'}}{2 R \left( \frac{d R}{c d t'} \pm 1 \right)} \quad (t' = t_n'), \tag{12}$$

wo sich bei positiver Umlaufsrichtung das obere Vorzeichen der Gleichung

$$R - c (t - t') = 0 \tag{12a}$$

und das untere der Gleichung

$$R + c (t - t') = 0 \tag{12b}$$

entsprechen.

Bewegt sich das Elektron mit Unterlichtgeschwindigkeit, so haben diese Gleichungen nur je eine reelle Wurzel, die wir mit $t_0'$ bzw. $t_0''$ bezeichnen werden. Um nun aus (11) die Liénard-Wiechertschen Formeln zu erhalten, muß man offenbar die Integrationskurve in solcher Weise wählen, daß sie nur die reelle Wurzel von (12a), also $t_0'$ enthält, und dabei

$$\beta = 2 \tag{13}$$

setzen.

Im Falle eines ruhenden oder geradlinig-gleichförmig bewegten Elektrons hat die Gleichung $S^2 = 0$ keine imaginären Wurzeln. Man kann

daher den Integrationsweg zu einer beliebigen geschlossenen oder unendlichen Kurve deformieren, die zwischen den Punkten $t' = t_0'$ und $t' = t_0''$ von unten nach oben verläuft (Fig. 1). Die einfachste dieser Kurven ist die Gerade, welche in der Richtung der imaginären Achse durch den Punkt $t' = t$ geht. Wird sie zum Integrationsweg gewählt, so bekommt man im Falle eines ruhenden Elektrons ($R = \text{const}$)

$$\varphi = \frac{A_4}{i} = -\frac{e}{\pi}\int_{t'=-i\infty}^{t'=+i\infty} \frac{icdt'}{R^2 + (x_4' - x_4)^2} = +\frac{e}{\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d(x_4' - x_4)}{R^2 + (x_4' - x_4)^2} = \frac{e}{R},$$

also das Coulombsche Potential. Bewegt sich das Elektron in der positiven $X_1$-Richtung mit einer Geschwindigkeit $v < c$, so ist, wenn $x_1' = vt' = -i\beta x_4'\left(\beta = \frac{v}{c}\right)$, $x_2' = x_3' = 0$ und $t = 0$ gesetzt wird,

$$S^2 = x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + 2i\beta x_1 x_4' + x_4'^2(1-\beta^2)$$
$$= (1-\beta^2)\left(x_4' + \frac{i\beta x_1}{1-\beta^2}\right)^2 + \frac{x_1^2 + (1-\beta^2)(x_2^2 + x_3^2)}{1-\beta^2}.$$

Bezeichnet man $\sqrt{x_1^2 + (1-\beta^2)(x_2^2 + x_3^2)}$ mit $R'$ (effektiver Abstand) und führt statt $t'$ die Veränderliche

$$u = (1-\beta^2)\left(x_4' + \frac{i\beta x_1}{1-\beta^2}\right)$$

ein, so erhält man

$$\varphi = -\frac{e}{\pi}\int_{+\infty}^{-\infty} \frac{du}{R'^2 + u^2} = \frac{e}{R} \quad \text{und} \quad A_1 = \varphi\frac{v}{c},$$

die bekannten Heavisideschen Resultate.

§ 2. Im betrachteten Spezialfall fallen die gewöhnlichen „retardierten" Potentiale, die dem Augenblick $t' = t_0'$ entsprechen, mit den „voreilenden", die sich als negative Residuen in bezug auf den Punkt $t' = t_0''$ ergeben, zusammen. Im allgemeinen Falle eines beliebig bewegten Elektrons werden die voreilenden Potentiale als „physikalisch sinnlos" erklärt und deshalb unbeachtet gelassen. Es sei bemerkt, daß, sofern wir von allerlei „Äthern" Abstand nehmen, die retardierte Fernwirkung durch den leeren Raum ebenso „unverständlich" ist, wie die voreilende. Es gibt auch keine logischen Gründe, die erstere der

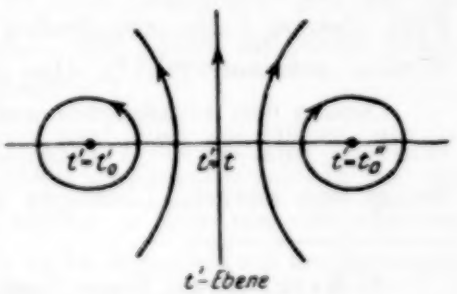


Fig. 1.

letzteren vorzuziehen. Die übliche Auffassung des Kausalitätsprinzips, nach der die Ursache dem Effekte immer vorangehen muß, ist, wie leicht einzusehen, ganz illusorisch.

In der Tat, vom Standpunkt der klassischen Mechanik, die an die Vorstellung einer „augenblicklichen" Fernwirkung (d. h. momentaner Kraftübertragung) anknüpfte, mußte die Beschleunigung irgend eines materiellen Punktes von der gleichzeitigen Lage aller anderen auf diesen wirkenden Punkt abhängen, mußte also mit ihrer Ursache als gleichzeitig betrachtet werden. Die Auffassung, daß die Bewegung in bezug auf die Kraft etwas verzögert bleibt, rührt von der Tatsache her, daß wir die Bewegung nicht durch die Beschleunigung, sondern durch die Geschwindigkeit oder vielmehr durch die entsprechende Verrückung wahrnehmen. Um aber eine Geschwindigkeitsänderung oder einen Platzwechsel zu bemerken, muß ein gewisser Zeitraum abgewartet werden.

Wir sehen also, daß in der klassischen Mechanik „causa" und „effectum" als gleichzeitig zu betrachten sind. Wird diese Gleichzeitigkeit durch eine verzögerte Kraftwirkung ersetzt, also die zeitliche Einheitlichkeit der Ursache und des Effektes zerstört, so scheint es nicht unmöglich, auch eine voreilende Kraftwirkung anzunehmen.

Wenn es trotzdem entscheidende Gründe gegen eine voreilende Kaftwirkung zu geben scheint, so sind diese nicht logischer, sondern rein empirischer Natur. Eine solche Wirkung wird nämlich durch die wohlbekannten Erscheinungen der Lichtfortpflanzung geleugnet. Nach der Quantentheorie wird aber Licht nicht immer emittiert: die stationären Bewegungen der Elektronen bleiben strahlungslos und entsprechen einem konstanten Werte der mechanischen Energie. Es ist leicht zu zeigen, daß solche konservativen Bewegungen elektrodynamisch erklärt werden können, wenn die elektrische Fernwirkung halb verzögernd und halb voreilend angenommen wird[1]). Dabei bekommt man ein elektromagnetisches Feld, das im Falle periodischer Bewegungen mit gewöhnlichen stehenden Wellen zusammenfällt[2]), also in der Erfahrung nicht beobachtet wird.

Neben den verzögerten und voreilenden Wirkungen, die den reellen Wurzeln von $S^2 = 0$ entsprechen, gibt es aber im allgemeinen eine Menge von anderen Lösungen der elektromagnetischen Feldgleichungen.

---

[1]) Hargreaves, Trans. Camb. Phil. Soc. **22**, 191, 1917. Dieser Autor hat nämlich gezeigt, daß bei der Entwicklung der Liénard-Wiechertschen Potentiale nach negativen Potenzen von $c$, die Glieder gerader Ordnung konservativen Kräften entsprechen.

[2]) L. Page, Phys. Rev. **24**, 1924.

die komplexen Wurzeln von (12a) oder (12b) entsprechen und die von der Art der Bewegung in ganz spezieller „singulärer" Weise abhängen. Diese singulären oder komplexen Lösungen sind bisher, wie es scheint, nicht berücksichtigt worden; physikalisch aber können sie ebenso zulässig sein wie die allgemeinen „reellen" Lösungen. Ihnen entspricht eine elektrische Fernwirkung, die weder verzögert noch voreilend ist, und die vielleicht bei den stationären Bewegungen der Elektronen stattfinden muß. Es ist zu beachten, daß gerade bei periodischen oder bedingt periodischen Bewegungen die Anzahl der (komplexen) Wurzeln von (12a) und (12b) unendlich groß ist, was einer noch unbeachteten Willkür in der Bestimmung des elektromagnetischen Feldes entspricht und vielleicht die Möglichkeit bietet, diese Bestimmung mit der Quantentheorie in Einklang zu bringen.

Die allgemeinste Form der elektromagnetischen Potentiale einer bewegten Punktladung wird nach (11) und (12) durch die folgende Formel gegeben:

$$A_k = e\left\{\sum_{t_n'} \beta_n' \frac{\frac{dx_k'}{cdt'}}{R\left(\frac{dR}{cdt'}+1\right)} + \sum_{t_n''} \beta_n'' \frac{\frac{dx_k'}{cdt'}}{R\left(\frac{dR}{cdt'}-1\right)}\right\}, \tag{14}$$

wobei die Summen $\sum_{t_n'}$ und $\sum_{t_n''}$ sich auf alle Wurzeln von (12a) bzw. (12b) erstrecken, während $\beta_n'$ und $\beta_n''$ Zahlenkoeffizienten bedeuten, die, abgesehen von der Bedingung $\int E_n dS = 4\pi e$, ganz unbestimmt bleiben [1].

Die Ermittlung der komplexen Wurzeln der Gleichung $S^2 = 0$ bietet eine sehr schwierige Aufgabe, auch im Falle der einfachsten periodischen Bewegung (z. B. einer geradlinigen harmonischen Schwingung). Ich sehe auch noch kein allgemeines Prinzip rationeller Art für die Bestimmung der Koeffizienten $\beta_n'$ und $\beta_n''$. Ich hoffe, auf diese Frage in einer nächsten Mitteilung zurückzukommen.

Die obigen vorläufigen Überlegungen sind hier angeführt, um zu zeigen, daß die Möglichkeiten der klassischen Elektrodynamik in der Erklärung der beobachteten Tatsachen, sofern es sich um das elektromagnetische Feld der Atome handelt, noch nicht, wie vielfach angenommen wird, erschöpft sind.

[1] Ist der Ausdruck (14) eine komplexe Größe, so kann man $A_k$ als seinen reellen (oder imaginären) Teil definieren.

## II. Die Bewegungsgleichungen eines punktförmigen Elektrons.

§ 3. In der klassischen Elektronentheorie von H. A. Lorentz wurden die Bewegungsgleichungen eines Elektrons aus dem Prinzip abgeleitet, daß die Resultierende der auf das Elektron von außen wirkenden Kräfte der von diesem Elektron auf sich selbst ausgeübten Kraft immer das Gleichgewicht hält.

Diese „Selbstkraft" wird dabei aufgefaßt wie die Resultierende der Elementarkräfte, mit denen die unendlich kleinen räumlich getrennten Elemente der Elektronenladung aufeinander wirken.

In erster Annäherung ist die Selbstkraft der Beschleunigung $w$ proportional und entgegengerichtet, also gleich $-m_0 w$, wobei für ein kugelförmiges Elektron vom Radius $a$, $m_0 = k\frac{e^2}{c^2 a}$ ($k$ bedeutet einen Zahlenfaktor, der bekanntlich bei Flächenladung gleich $\frac{2}{3}$, bei Volumladung $\frac{3}{5}$ ist). Indem man die erwähnte Selbstkraft mit der mechanischen Trägheitskraft identifiziert, bekommt der Koeffizient $m_0$ die Bedeutung der Masse, welche in dieser Weise „elektromagnetisch erklärt" wird.

Wenn man bei der Berechnung der Selbstkraft (nach den üblichen Formeln) die Verzögerung der elektrischen Fernwirkungen zwischen den verschiedenen Elementen eines Elektrons beachtet, so bekommt man (in zweiter Näherung), nebst der Trägheitskraft $-m_0 w$ eine Art von „Reibungskraft" $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{dw}{dt}$, die von der Ladungsverteilung ganz unabhängig ist. Dazu muß man, um genauere Ausdrücke zu bekommen, noch andere Kraftterme berücksichtigen, die höheren Ableitungen der Beschleunigung (in bezug auf $t$) und positiven Potenzen des Elektronenradius proportional sind. — Das ist aber noch nicht alles. Ist die Geschwindigkeit des Elektrons groß genug, so muß man $m_0$ durch eine Funktion der Geschwindigkeit ersetzen, deren Form ohne spezielle Annahme über die Abhängigkeit der Elektronengestalt von der Geschwindigkeit nicht bestimmt werden kann (und die z. B. bei dem Lorentzschen „deformierbaren" Elektron im Falle transversaler Beschleunigung gleich $\frac{m_0}{\sqrt{1-v^2/c^2}}$ ist). Ähnlicherweise werden die Koeffizienten bei höheren Ableitungen von $w$ nicht mehr Konstanten, sondern Funktionen der Ableitungen niederer Ordnung, deren exakte Bestimmung die Kenntnis der Gestaltsänderung, die in dem bewegten Elektron durch diese Ableitungen bedingt wird, voraussetzt.

Wir bekommen also bei einem Versuch, die genaue Form der Selbstkraft zu ermitteln, eine höchst verwickelte Reihe, die dabei ohne unendlich viele Annahmen über die Abhängigkeit der Gestalt eines Elektrons von seiner Bewegung nicht eindeutig bestimmt werden kann.

Dazu muß man noch die Tatsache hinzufügen, daß zwar für ein ruhendes Elektron die Selbstkraft verschwindet, die gegenseitige Abstoßung der verschiedenen Elemente der Elektronenladung jedoch bestehen bleibt, und nur durch irgend eine Kraft nichtelektrischer Art aufgehoben werden kann. Das innere Gleichgewicht eines ausgedehnten Elektrons wird also vom Standpunkt der Elektrodynamik ein unlösbares Rätsel.

Ich halte dieses Rätsel (und die damit verknüpften Fragen) für ein rein scholastisches Problem. Es ist entstanden aus einer unkritischen Übertragung auf die elementaren Teile der Materie (Elektronen) eines Teilungsprinzips, das auf zusammengesetzte Systeme (Atome usw.) angewandt, gerade zu diesen letzten „kleinsten" Teilen geführt hat.

Die Elektronen sind nicht nur physikalisch, sondern auch geometrisch unteilbar. Sie haben gar keine Ausdehnung im Raume. Es gibt keine inneren Kräfte zwischen den Elementen eines Elektrons, denn solche Elemente sind nicht vorhanden. Die elektromagnetische Erklärung der Masse fällt also weg, aber damit verschwinden auch alle Schwierigkeiten, die mit der Feststellung genauer Bewegungsgleichungen eines Elektrons auf Grund des erwähnten (Lorentzschen) Prinzips verbunden sind.

Es sei bemerkt, daß dieses Prinzip etwas ganz willkürliches ist und in der Elektrodynamik nur mittels des Massenbegriffes aufgetaucht ist. Um die gesuchten Bewegungsgleichungen zu gewinnen, kann man, nach Einstein, von dem Relativitätsprinzip ausgehen. Die spezielle Relativitätstheorie liefert aber keine eindeutige Lösung des betrachteten Problems, sondern fixiert nur die allgemeine Gestalt solcher Lösungen. Ersetzt man die Zeit $t$ durch die invariante Eigenzeit des Elektrons

$$\tau = \int_0^t \sqrt{1 - v^2/c^2}\, dt$$

und die Raumvektoren der Beschleunigung und Kraft durch die entsprechenden Weltvektoren mit den Komponenten $\frac{d^2 S_k}{d\tau^2}$ und $F_k$ (Impuls-Arbeit für $\tau$-Einheit), so bekommt man als einfachste Form der Bewegungsgleichungen die wohlbekannte Einsteinsche Formel

$$m_0 \frac{d^2 S_k}{d\tau^2} = F_k \quad (k = 1, 2, 3, 4), \tag{15}$$

deren Raumprojektion

$$\frac{d}{dt}\frac{m_0 v}{\sqrt{1-v^2/c^2}} = f \tag{16}$$

lautet, wobei $v$ die gewöhnliche dreidimensionale Geschwindigkeit und $f$ die gewöhnliche Kraft (= Impuls für die $t$-Einheit) bedeuten.

Man kann aber statt (15) eine Menge von Bewegungsgleichungen allgemeinerer Art aufstellen, die dem Relativitätsprinzip genügen, z. B.:

$$m_0 \frac{d^2 S_k}{d\tau^2} + \varkappa_1 \frac{d^3 S_k}{d\tau^3} + \varkappa_2 \frac{d^4 S_k}{d\tau^4} + \cdots = F_k \tag{17}$$

wo $\varkappa_1, \varkappa_2 \ldots$ unbestimmte Koeffizienten sind [der zweite Term der linken Seite von (17) entspricht offenbar bei $\varkappa_1 < 0$ der „Reibungskraft“ $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{dw}{dt}$].

Die Erfahrung zeigt, daß die freien Elektronen (in den Kathodenstrahlen), sowie die gebundenen — bei stationären Zuständen der Atome — sich nach der einfachen Gleichung (15) bewegen. Im Gegenteil, bei Übergangsbewegungen zwischen verschiedenen stationären Zuständen, scheint diese Gleichung ihre Gültigkeit zu verlieren. Eine mechanische Erklärung der spontanen Übergangsbewegungen, welche mit Energieverlust (Ausstrahlung) erfolgen, scheint die Einführung von reibungskraftähnlichen Termen ungerader Ordnung in (17) zu verlangen.

Es ist aber auch nicht ausgeschlossen, daß die erwähnten Übergangsbedingungen durch einen eigenartigen Umbau des elektromagnetischen Feldes hervorgerufen werden [1]).

Diese Frage muß hier offen bleiben. Es ist aber klar, daß das Problem der Bewegung eines punktförmigen Elektrons keine prinzipielle Schwierigkeiten in sich enthält. Es sei bemerkt, daß vom Standpunkt der speziellen Relativitätstheorie ein ausgedehntes Elektron eine ganz undenkbare Sache wird, da wegen des innigen Zusammenhanges zwischen Raum und Zeit eine invariante Definition eines geometrisch unveränderlichen (d. h. starren) Körpers, für beliebige Bewegungen — wenigstens auf dem Boden der euklidischen Geometrie — unmöglich ist [2]).

[1]) Die Allgemeingültigkeit der Einsteinschen Bewegungsgleichungen scheint mit seiner Gravitationstheorie in Verbindung zu stehen.

[2]) Es sei hier auf einen Versuch von Born (Ann. d. Phys. **30**, 1, 1909) hingewiesen, eine solche Definition in der Form von Differentialgleichungen zu geben. Siehe auch Ehrenfest, Phys. ZS. **10**, 918, 1909.

## III. Kraft und Energie.

§ 5. Die Kraft, welche auf ein sich mit der Geschwindigkeit $v$ bewegendes Elektron in einem gegebenen äußeren Felde $E^*$, $H^*$ wirkt, wird durch die wohlbekannte Lorentzsche Formel

$$f = e\left(E^* + \left[\frac{v}{c}, H^*\right]\right) \tag{18}$$

bestimmt, oder durch den entsprechenden vierdimensionalen Ausdruck

$$F_i = e \sum_k F^*_{ik} \frac{dx_k}{d\tau} \quad (i, k = 1, 2, 3, 4), \tag{19}$$

wo $F^*_{ik} = \frac{\partial A^*_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A^*_i}{\partial x_k}$ die rechtwinkligen Komponenten des Feldtensors und $\frac{dx_k}{d\tau}$ die vierdimensionale Geschwindigkeit bedeutet.

Die Theorie der ausgedehnten Elektronen benutzt statt (19) die Formel

$$P_i = \sum_k F_{ik}\varrho \frac{dx_k}{dt} = \sum_k F_{ik}\varrho_0 \frac{dx_k}{d\tau} \tag{20}$$

oder die ihr äquivalenten Formeln

$$p = \varrho\left(E + \left[\frac{v}{c}, H\right]\right), \tag{20a}$$

$$l = \varrho\,(E, v), \tag{20b}$$

wobei die Größen $F_{ik}$ (bzw. $E$ und $H$) die totale Feldstärke im betrachteten Punkte bestimmen, d. h. die Summe der Feldstärken, welche von den anderen Elektronen einerseits und den nächstliegenden Elementen des diesen Punkt enthaltenden Elektrons andererseits herrühren; $P_i$ sind die Komponenten der entsprechenden Impuls-Arbeit $(p, l)$ für die Raum- und Zeit-Einheit. Deshalb muß das Integral $\int P_i dV$ über das Volumen eines Elektrons genommen der Summe der äußeren Kraft und Eigenkraft (Impuls-Arbeit) gleich sein, also nach dem Lorentzschen Prinzip verschwinden.

Mittels der Grundgleichungen

$$F_{ik} = \frac{\partial A_k}{\partial x_i} - \frac{\partial A_i}{\partial x_k} \quad \text{und} \quad \sum_i \frac{\partial^2 A_k}{\partial x_i^2} = -4\pi\varrho \frac{dx_i}{dt}$$

(oder der ihnen äquivalenten Maxwell-Lorentzschen Gleichungen für $F_{ik}$) kann man (20), wie bekannt, auf die Gestalt bringen:

$$P_i = \sum \frac{\partial T_{ik}}{\partial x_k}, \tag{21}$$

wo

$$T_{ik} = \frac{\delta_{ik}}{8\pi} \sum_{p<q} \sum F^2_{pq} - \frac{1}{4\pi} \sum_h F_{ih} F_{kh} \tag{21a}$$

die Komponenten des Impuls-Energie-Tensors bedeuten ($\delta_{ik} = 1$ bei $i = k$ und 0 bei $i \neq k$), also im dreidimensionalen Raume die Raumdichte der elektromagnetischen Energie und Bewegungsgröße bzw. ihre Ströme bestimmen. Durch Integration nach irgend einem Volumen $V$ erhält man aus (21) die Poyntingsche Formel

$$\int (E,\, \varrho v)\, dV = -\frac{d}{dt}\int \frac{E^2 + H^2}{8\pi}\, dV - \int \frac{c}{4\pi}\, [E,\, H]_n\, dS \quad (21\,b)$$

und die entsprechende Beziehung für die elektromagnetische Bewegungsgröße.

Vom Standpunkt der punktförmigen Elektronen werden diese Formeln und Begriffe physikalisch sinnlos. Insofern die Teilung eines Elektrons in unendlich kleine Elemente prinzipiell unmöglich ist, kann man nur mit äußeren Kräften oder gegenseitiger Energie verschiedener Elektronen operieren.

Diese gegenseitige Wirkung kann aber offenbar nicht durch die totale Feldstärke (bzw. ihre Ableitungen nach den Koordinaten) bestimmt werden.

Betrachten wir z. B. den einfachsten Fall eines Systems von ruhenden Elektronen. Ihre gegenseitige Energie, die durch den bekannten Ausdruck

$$U^* = \sum_{i<k}\sum \frac{e_i e_k}{r_{ik}} = \frac{1}{2}\sum_k \varphi_k^* e_k$$

gegeben ist, kann man folgendermaßen umformen. Es seien $\varphi_k$ und $E_k$ das Potential bzw. die elektrische Feldstärke des $k$-ten Elektrons in irgend einem Punkte $(P)$, $\varphi_k'$ und $E_k'$ die von allen anderen Elektronen herrührenden Beträge ($\varphi_k' = \varphi - \varphi_k$); im Punkte $P_k$, wo sich das $k$-te Elektron befindet, ist $\varphi_k' = \varphi_k^*$. Es sei ferner $S$ eine alle diese Elektronen umschließende Fläche. Mittels der Formel

$$e_k = \frac{1}{4\pi}\int (E_k)_n\, dS$$

erhält man

$$\varphi_k^* e_k = \frac{1}{4\pi}\int (\varphi_k^* E_k)_n\, dS = \frac{1}{4\pi}\int (\varphi_k' E_k)_n\, dS - \frac{1}{4\pi}\int [(\varphi_k' - \varphi_k^*)\, E_k]_n\, dS.$$

Das letzte Integral formen wir nach dem Gaußschen Satze um:

$$\int [(\varphi_k' - \varphi_k^*)\, E_k]_n\, dS = \int \operatorname{div}\, (\varphi_k' - \varphi_k^*)\, E_k\, dV$$

$$= \int (\varphi_k' - \varphi_k^*) \operatorname{div} E_k\, dV + \int (E_k,\, \operatorname{grad}\, (\varphi_k' - \varphi_k^*))\, dV.$$

Da außerhalb des Punktes $P_k$ $\operatorname{div} E_k = 0$, während

$$\int \operatorname{div}\, E_k\, dV = \int (E_k)_n\, dS = 4\pi e_k$$

eine endliche Größe hat, so wird

$$\int (\varphi'_k - \varphi^*_k) \operatorname{div} E_k \, dV = 0.$$

Ferner ist:

$$\operatorname{grad} (\varphi'_k - \varphi^*_k) = \operatorname{grad} \varphi'_k = -E'_k$$

und folglich

$$\int (E_k, \operatorname{grad} (\varphi'_k - \varphi^*_k)) \, dV = -\int (E_k, E'_k) \, dV.$$

Wir bekommen also die folgende Formel:

$$U^* = \frac{1}{2} \sum_k \varphi^*_k e_k = \frac{1}{4\pi} \int (\sum \varphi'_k E_k)_n \, dS + \frac{1}{4\pi} \int (E'_k, E_k) \, dV$$

oder, indem die Fläche $S$ ins Unendliche verschoben wird (da $\Sigma \varphi'_k E_k$ umgekehrt proportional der dritten oder noch höheren Potenz des Abstandes abnimmt),

$$U^* = \frac{1}{4\pi} \int \sum_k (E'_k, E_k) \, dV = \frac{1}{4\pi} \int \sum_{i<k} \sum (E_i, E_k) \, dV. \quad (22)$$

Diesen Ausdruck kann man auch in folgender Form schreiben:

$$U^* = \frac{1}{8\pi} \int (E^2 - \sum_k E_k^2) \, dV = U - \sum_k U_k. \quad (22\,a)$$

wo $U$ die „totale Energie“ und $U_k$ die „Eigenenergie“ des $k$-ten Elektrons bedeuten würde, falls diese Elektronen ausgedehnt wären (in Wirklichkeit aber sind diese Eigenenergien unendlich groß und physikalisch sinnlos). Betrachtet man die punktförmigen Elektronen als einen Grenzfall der ausgedehnten, so kann man zur Berechnung der gegenseitigen Energie unmittelbar von (22 a) ausgehen, was vielleicht etwas einfacher zum Ziele führt.

Was oben von der elektrostatischen Energie gesagt war, muß auch für die elektrokinetische oder magnetische Energie gelten. Ein isoliertes Elektron, wie es sich auch bewegen mag, besitzt gar keine magnetische Energie, sondern nur eine kinetische Energie

$$T_k = c^2 m_0 \left( \frac{1}{\sqrt{1 - v_k^2/c^2}} - 1 \right). \quad (23)$$

Die gegenseitige magnetische Energie eines Systems von Elektronen, die ihren elektrokinetischen Wechselwirkungen entspricht, drückt sich durch das Integral

$$T^* = \frac{1}{4\pi} \int \sum_k (H_k, H'_k) \, dV = \frac{1}{8\pi} \int \sum_{i<k} \sum (H_i, H_k) \, dV \quad (23\,a)$$

aus.

Wollen wir also nur die tatsächlichen, gegenseitigen Wirkungen verschiedener Elektronen aufeinander betrachten, so müssen wir im all-

gemeinen Falle beliebig bewegter Elektronen die Poyntingsche Energiegleichung (21 b) durch die folgende ersetzen:

$$\sum_k (f_k^*, e_k v_k) = -\frac{d}{dt}(U^* + T^*) - \int \mathfrak{S}_n^* dS, \tag{24}$$

wobei

$$\mathfrak{S}^* = \frac{c}{4\pi} \sum_k ([E_k', H_k] + [E_k, H_k']) = \frac{c}{4\pi} ([E, H] - \sum [E_k, H_k])$$

den „gegenseitigen Energiestrom" bedeutet. Eine analoge Formel bekommt man für die gegenseitige Bewegungsgröße.

Setzt man in (24) nach der Einsteinschen Bewegungsgleichung

$$(f_k^*, e_k v_k) = \frac{dT_k}{dt}$$

ein, so wird

$$-\frac{dW^*}{dt} = \int \mathfrak{S}_n^* dS, \tag{24 a}$$

wo

$$W^* = \sum_k T_k + T^* + U^* \tag{24 b}$$

die volle Energie des betrachteten Systems bedeutet.

Im Falle zweier Elektronen (1) und (2) ist

$$\mathfrak{S}^* = \frac{c}{4\pi} ([E_1, H_2] + [E_2, H_1]).$$

Bleibt das erste (positive) Elektron in Ruhe, während das zweite (negative) es umkreist (wie das z. B. näherungsweise beim Wasserstoffatom geschieht), so hat man

$$H_1 = 0 \quad \text{und} \quad \int [E_1, H_2]_n dS = 0,$$

folglich

$$\frac{dW^*}{dt} = 0, \quad \text{d. h.} \quad W^* = \text{const}.$$

Die Bewegung des zweiten Elektrons geschieht also in diesem Falle ohne Energieausstrahlung: die volle Energie des Systems bleibt konstant. Will man aber die Mitbewegung des erstens Elektrons (d. h. des Protons) um den gemeinsamen Schwerpunkt berücksichtigen, so bekommt man eine Ausstrahlung vom selben Typus wie in der üblichen Theorie, aber von etwa 2000mal kleinerem Betrage. Um die Energieausstrahlung ganz auszuschalten, muß man die verzögerten Potentiale durch andere „komplexe" Lösungen der entsprechenden Differentialgleichungen ersetzen (siehe § 3).

§ 6. Bei der Behandlung von makroskopischen Erscheinungen in materiellen Körpern pflegt man die ruhenden oder strömenden Punktladungen durch eine äquivalente kontinuierliche Verteilung der elek-

trischen Ladung oder des Stromes mit endlicher Raum- oder Flächendichte zu ersetzen. Es ist nun leicht zu zeigen, daß die sich aus der Wechselwirkung von unendlich kleinen Elementen dieser „Ersatzverteilung" ergebenden „Eigenkräfte" und „Eigenenergie" mit der Resultierenden der tatsächlichen Wechselwirkungen zwischen den Elektronen, die in überschüssiger Anzahl vorkommen (also die Raum- bzw. Flächenladung bilden) oder durch ihre geordnete Bewegung den Strom bedingen, praktisch identisch sind.

Betrachten wir z. B. die elektrostatische Energie eines geladenen Metallkörpers. Es sei die sehr große Anzahl der überschüssigen Elementarladungen (positiven oder negativen Vorzeichens), aus welchen die erwähnte makroskopische Ladung sich zusammensetzt, gleich $N$. Beschränken wir uns auf diese Ladungen, so kann man bei der Berechnung ihrer gegenseitigen Energie nach der Formel (22) die doppelte Summe $\sum_i \sum_{k} (E_i, E_k)$, wenigstens für äußere Punkte, durch die einfache $\sum_k E'^2$ ergänzen. In der Tat, diese letzte Summe ist der Zahl $N$ proportional, während die erste dem Quadrate dieser Zahl, oder wenigstens dem Quadrate einer Zahl derselben Größenordnung wie $N$ proportional ist. Der Fehler, welcher durch eine solche Ergänzung bedingt wird, ist offenbar verschwindend klein. Damit aber wird der Teil der elektrostatischen Energie, welcher dem Außenraum entspricht, durch das übliche Integral $\frac{1}{8\pi}\int E^2 dV$ ausgedrückt. Was nun das Innere des betrachteten Körpers anbelangt, so verschwinden im Falle des Gleichgewichts sowohl $(\overline{E})^2$, d. h. das Quadrat der gemittelten Feldstärke, als auch $\sum_k (E'_k, E_k)$: im allgemeinen Falle, bei Anwesenheit von Raumladungen, muß der Mittelwert von $\sum_k (E'_k, E_k)$ mit $(\overline{E})^2$ zusammenfallen, wobei $\overline{E}$ der kontinuierlichen Ersatzverteilung entspricht.

Zieht man nicht nur die überschüssigen, sondern alle Elektronen, die den Körper bilden, in Betracht, so bekommt man für $U^*$ die Summe der oben definierten makroskopischen Energie und der negativen elektrostatischen Energie $U_0^*$, die im Normalzustand der gegenseitigen Wirkung von Atomen und Elektronen, welche denselben Atomen angehören, entspricht.

Bei der Berechnung der magnetischen Energie $T^*$ eines durchströmten Körpers kann ein solches Zusatzglied $(T_0^*)$ auch auftreten; doch ist sein Betrag verhältnismäßig gering. Es sei bemerkt, daß dabei die

kinetische Energie der geordneten Bewegung der strombildenden Elektronen im Vergleich mit ihrer gegenseitigen magnetischen Energie verschwindend klein bleibt. Deshalb kann man bei der Behandlung makroskopischer Vorgänge die Summe $\sum_k T_k$ in (24 b) unberücksichtigt lassen, also die volle Energie, wie üblich, gleich

$$\frac{1}{8\pi}\int [(\overline{E})^2 + (\overline{H})^2]\, dV$$

setzen [1]).

Zum Schluß will ich noch auf einen Punkt hinweisen. In der allgemeinen Relativitätstheorie spielt der Impuls-Energie-Tensor eine fundamentale Rolle, indem er die gewöhnliche Masse ersetzt und den adjungierten Krümmungstensor bestimmt. Nach unserer Auffassung scheint dieser Tensor seine physikalische Bedeutung zu verlieren, da die Masse nicht mehr elektromagnetisch gedeutet werden kann. Aber gerade in diesem Gebiet erhält die erwähnte Auffassung eine neue Stütze. Wie zuerst von Nordström [2]) gezeigt, liefert die Integration der Einsteinschen Differentialgleichungen für die Umgebung eines ruhenden kugelsymmetrischen Elektrons den folgenden Ausdruck für $ds^2$ (in Polarkoordinaten):

$$ds^2 = \frac{1}{h}\, dr^2 + r^2(d\Theta^2 + \sin^2\Theta\, d\varphi^2) - h c^2 dt^2, \tag{25}$$

wo

$$h = 1 - \frac{2 k m_0}{c^2 r} + \frac{k e^2}{c^4 r^2}. \tag{25 a}$$

Dabei sind $e$ und $m_0$ zwei unabhängige Koeffizienten, welche die Bedeutung der Ladung und Masse haben.

Dies zeigt, daß ein Elektron wohl als ein singulärer Punkt des elektrischen und des Gravitationsfeldes betrachtet werden kann. Diesem Punkte entspricht aber ein bestimmter Abstand $r = \frac{e^2}{2 c^2 m_0}$, für welchen $h = 1$ wird und welcher, im Anschluß an die alte Theorie, als der „Elektronenradius" definiert werden mag.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Röntgeninstitut, März 1925.

[1]) Denken wir uns z. B. in einem Metallkörper eine Kugel vom Radius $R$, die $N$ strömende Elektronen enthält. Die gegenseitige Masse dieser Elektronen ist ungefähr gleich $\frac{4}{5}\frac{(Ne)^2}{c^2 R}$, während die Summe ihrer Massen gleich $N m_0 = \frac{4 N e^2}{5 c^2 a}$, wo $a = 2 \cdot 10^{-13}$ den effektiven Radius eines Elektrons bedeutet. Das Verhältnis dieser Größen ist gleich $\frac{Na}{R}$, also für $R = 1$ mm etwa $10^8$.

[2]) Proc. Amsterdam **20**, 1236, 1918.

# Ionisation von Salzdämpfen. II.

Von **V. Kondratjeff** in Leningrad.

Mit sechs Abbildungen. (Eingegangen am 8. April 1925.)

Nach der Smythschen Methode wird die Ionisation von $ZnCl_2$- und NaJ-Molekeln bei der Bombardierung des entsprechenden Salzdampfes mit langsamen Elektronen untersucht. Es wird der elektrolytische Zerfall der Moleküle wie auch die Bildung des Molekülions in beiden Fällen gefunden.

Die vorliegende Arbeit stellt die Fortsetzung der Arbeit dar, die in Gemeinschaft mit Herrn N. N. Semenoff unternommen und als vorläufige Mitteilung in dieser Zeitschrift [1]) gedruckt worden war. Sie enthält einige weitere Ergebnisse über die Ionisation von Salzdämpfen durch Elektronenstöße. Schon in unserer ersten Veröffentlichung hatten wir auf die Schwierigkeiten, die bei der Arbeit mit schwerflüchtigen Salzen auftreten, hingewiesen. Die größte Schwierigkeit bestand in dem Aufhören der Leitfähigkeit der metallischen Teile des Apparates infolge

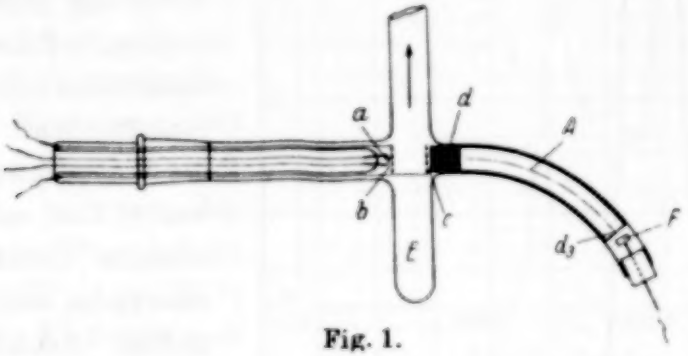



Fig. 1.

seiner Verschmutzung mit den kondensierten Salzdämpfen. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, wurde jetzt die Konstruktion des Apparates etwas geändert. Der neue Apparat ist in Fig. 1 dargestellt.

Dieser Apparat unterscheidet sich von dem früher gebrauchten durch das Fehlen des Vakuummantelgefäßes und durch die Konstruktion der Kammer, in welcher der Ionenstrahl durch das Magnetfeld abgelenkt wurde. Die neue Kammer besteht aus einer kupfernen Spirale, deren vorderes und hinteres Ende mit einem kupfernen Diaphragma $d_3$ bzw. mit dem Zylinder $d$ aus weichem Eisen verschlossen ist. Der Zylinder hat eine seiner Achse parallele Öffnung, welche die Richtung des in die Kammer eintretenden Ionenstrahles bestimmt. Die Kammer wird in das

[1]) V. Kondratjeff und N. Semenoff, ZS. f. Phys. **22**, 1, 1924.

kreisgebogene Ende des Apparates gesteckt und geerdet. Die übrigen Teile des Apparates unterscheiden sich nicht von denen des früher gebrauchten. Nun ist in Fig. 1 *a* eine Wehneltkathode, *b* und *c* Drahtnetze, *E* das Gefäß, in welchem sich das untersuchte Salz befindet, *A* die Kammer und *F* die Aufladeelektrode. Zwischen *a* und *b* wird eine die Elektronen beschleunigende Potentialdifferenz $V_1$ angelegt, zwischen *b* und *c* und zwischen *c* und *A* die Potentialdifferenzen bzw. $V_2$ und $V_3$, welche die durch Zusammenstöße der Elektronen mit den Molekülen des Salzdampfes in dem Raum *bc* sich bildenden Ionen in der Kammer *A* beschleunigen.

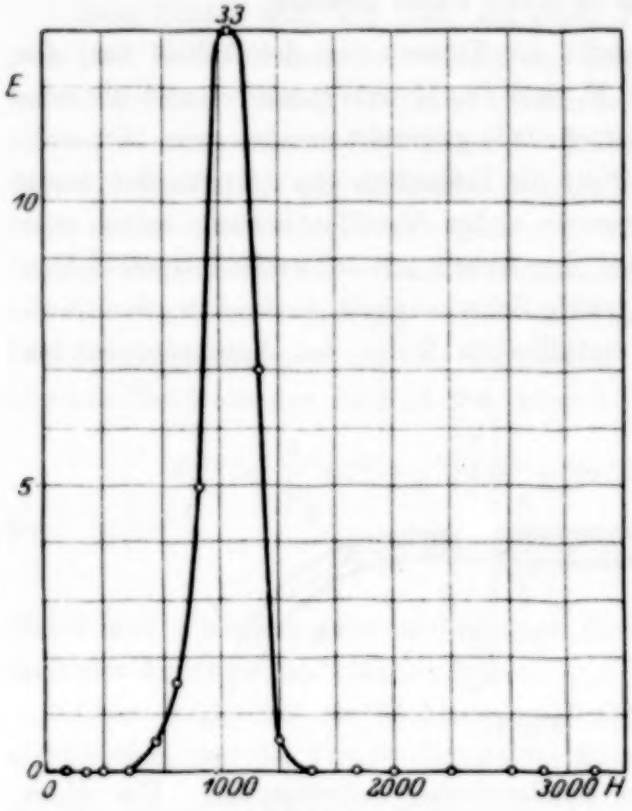


Fig. 2. $ZnCl_2$.

Der Apparat wurde von außen elektrisch erwärmt, so daß auf den Elektroden keine Kondensation der Salzmolekeln stattfand, und zwar geschah das durch Erhitzung eines Nichromdrahtes, welcher um die die Elektroden und die Kammer enthaltenden Abteilungen des Apparates gewickelt war. Das mit Salz beschickte Gefäß *E* wurde seinerseits mit einem speziellen elektrischen Ofen, dessen Temperatur niedriger als die der anderen Teile des Apparates war, erwärmt. Den Radius des durch *d* und $d_3$ gehenden Kreises findet man aus dem Maximum der $Hg^+$-Ionen. Der Hg-Dampf, der aus der Langmuirschen Pumpe beim Fehlen der flüssigen Luft in der Falle zwischen Pumpe und Apparat in den letzteren eindrang, diente auch für die Korrektion der gemessenen Ionisationspotentiale.

Mit $ZnCl_2$-Dampf wurden folgende Resultate erzielt. Während man für die negativen Ionen (s. Fig. 2) immer nur eine Masse (Molekulargewicht) erhält, deren mittlerer Wert 33 ist, d. h. die Masse der $Cl^-$-Ionen (35,5), zeigen die Kurven für die positiven Ionen mehrere Maxima (siehe Fig. 3 und 4). Für die Massen der diesen Maxima entsprechenden Ionen

findet man die Mittelwerte: $\mu = 133$, 104, 62,5 und 38. Das zweite Maximum (104) ist das intensivste; mehrere Kurven haben nur dies einzige Maximum. Offenbar entspricht es den Ionen $ZnCl^+$ ($\mu = 101$). Andere Maxima sind in den meisten Kurven sehr schwach oder gar nicht ausgeprägt. Unter ihnen ist das Maximum 133 das deutlichste; es könnte den Ionen $ZnCl_2^+$ ($\mu = 136{,}5$) entsprechen. Die Kurven, in denen dies Maximum am schärfsten ausgeprägt ist, wurden mit den besten Vakua im Apparat gefunden (der Druck der Restgase war kleiner als $5 \cdot 10^{-5}$ mm Hg). Vielleicht zerfallen die Ionen $ZnCl_2^+$ bei größerem Druck der Restgase im Raum $bc$, wo sie Zusammenstöße mit anderen Teilchen erleiden. Die Intensitäten der letzten zwei Maxima sind außerordentlich schwach; das erste von ihnen (62,5) könnte den Ionen $Zn^+$ ($\mu = 65$) entsprechen. Wenn das richtig ist, so muß aber betont werden, daß diese Ionen unter den Bedingungen dieses Experimentes nur in sehr unbedeutender Zahl erscheinen. Das letzte Maximum (38) können wir in doppelter Art interpretieren: als das den Ionen $Zn^{++}$ ($\mu = 33$) oder als das den Ionen $Cl^+$ ($\mu = 35{,}5$) entsprechende. Vielleicht darf man danach annehmen, daß in dem Apparat diese beiden Ionensorten vorhanden sind. Die Bildung der Ionen $Cl^+$ bei einer etwaigen Bombardierung der Molekeln des $ZnCl_2$-Dampfes mit Elektronen ist nicht das einzige Beispiel für die Möglichkeit eines solchen Vorganges. Im Falle des $HgJ_2$-Dampfes befanden sich [1]) unter analogen Bedingungen die Ionen mit der Masse 132, die man als Ionen $J^+$ ($\mu = 127$) interpretieren kann. Es ist sehr interessant, daß die Ionen $Zn^{++}$, deren Bildung sehr wahrscheinlich schien, sich in Wirklichkeit nicht oder doch nur in außerordentlich kleiner Menge bilden, obschon die die Elektronen beschleunigende Potentialdifferenz $V_1$ 40 bis 45 Volt erreichte. Das gleiche Bild wird man auch in den Fällen des $HgJ_2$ und $HgCl_2$ beobachten.

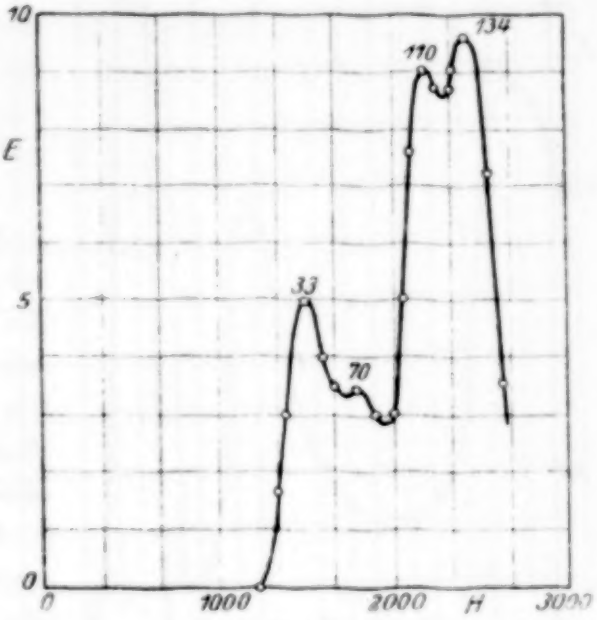


Fig. 3. $ZnCl_2$.

[1]) Siehe Kondratjeff und Semenoff, l. c.

Da die Intensität des den $ZnCl^+$-Ionen entsprechenden Maximums von der Größenordnung derjenigen des Maximums der $Cl^-$-Ionen ist, so muß man schließen, daß die Ionisation des $ZnCl_2$-Dampfes durch Stöße mit langsamen Elektronen überhaupt in der Weise der elektrolytischen Zerlegung der Moleküle in die Ionen $ZnCl^+$ und $Cl^-$ vor sich geht. Diese Zerlegung findet bei $V_1 \simeq 12 \pm 1$ Volt statt, wie es aus der Messung des Potentials beim Auftreten der $ZnCl^+$-Ionen hervorgeht. Für das Ionisationspotential der $Cl^-$-Ionen findet man den Wert 11 Volt; diese Zahl ist aber auf $\pm 2$ Volt unsicher, so daß wir für das Ionisationspotential des Vorganges $ZnCl_2 \rightarrow ZnCl^+ + Cl^-$ den Wert $12 \pm 1$ Volt annehmen müssen. Für das Ionisationspotential des Hg-Dampfes bekommt man den Wert $10 \pm 1$ Volt.

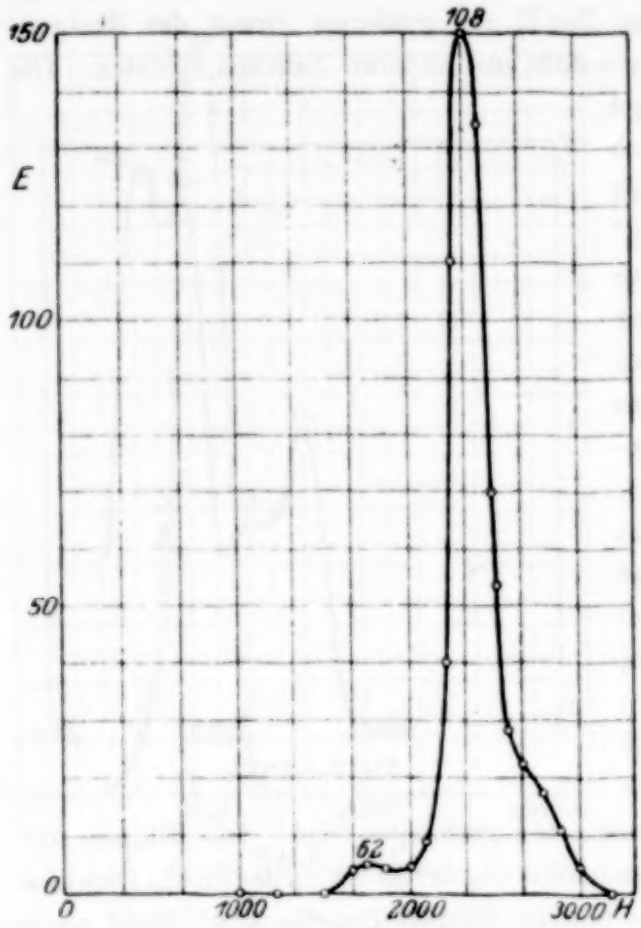


Fig. 4. $ZnCl_2$.

Beim Übergang zu den einwertigen Salzen vom Typus NaCl tritt eine neue Schwierigkeit hervor. Die starke Erwärmung des Apparates, die nötig war, um die genügende Dichte des Salzdampfes zu bekommen, befreite eine ungeheure Menge von Gasen, so daß die untersuchten Maxima sich in dem Chaos der Maxima verloren, welche der Ionisation der Verunreinigungen entsprachen. Solche Verhältnisse beobachtet man bei allen Salzen von diesem Typus.

Im NaJ wurden häufig viele fremde Maxima beobachtet, die bei hoher Temperatur auftraten und sogar bei Abwesenheit des Salzes nicht verschwanden. Fast alle Kurven zeigen aber zwei Maxima, welche in zwei Kurven, die nach langer Erwärmung des Apparates erhalten waren, ganz allein auftreten. Eine von diesen Kurven ist in Fig. 5 dargestellt.

Offenbar entsprechen diese Maxima den wahren Ionen des NaJ. Es ist bemerkenswert, daß die negativen Ionen (s. Fig. 6) hier sogar bei sehr starker Erwärmung (bis zu 460° C) immer in einziger Zahl eintreten. Aus vielen Kurven bekommt man folgende Werte der Ionenmassen: $21 \pm 2$ und 154 für positive und 122 für negative Ionen. Diese Zahlen kann man leicht als die Massen (Molekulargewichte) der Ionen $Na^+$ ($\mu = 23$), $NaJ^+$ ($\mu = 150$) bzw. $J^-$ ($\mu = 127$) interpretieren. Im LiCl, mit dem eine beträchtliche Zahl von Versuchen angestellt wurde, wurden wegen der ungeheuren Menge von Verunreinigungen, die bei der Erwärmung des Apparates frei wurden, keine bestimmten Resultate erzielt. Jetzt sind Versuche mit einem Apparat von neuerer Konstruktion im Gange, welcher die Ionisationsvorgänge in Salzdämpfen bei möglichst bestimmten Bedingungen verlaufen läßt.

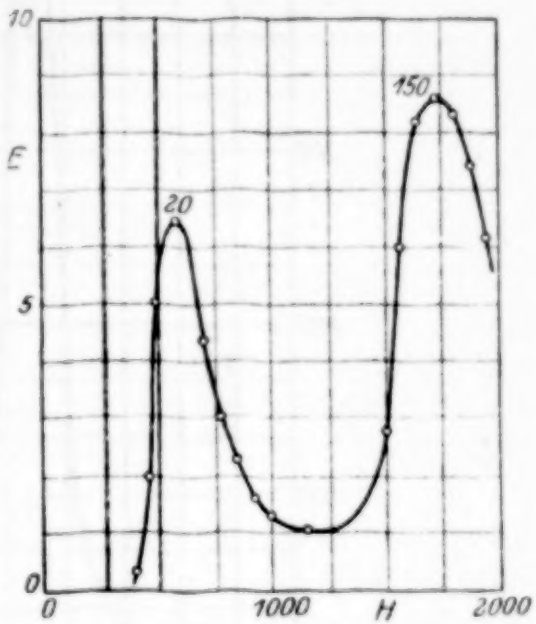


Fig. 5. NaJ.

Man muß die Frage aufwerfen, ob der Ionisationszerfall der Moleküle ein primärer Vorgang ist, welcher in dem Moment des Zusammenstoßes des Moleküls mit dem ionisierenden Elektron stattfindet, oder ob die durch Elektronenstöße angeregten Moleküle erst später infolge der Zusammenstöße mit anderen Molekülen zerfallen. So hatte Smyth[1]) im Falle des Wasserstoffs gefunden, daß die Zahl der $H^+$-Ionen mit steigendem Druck stark vergrößert wird. Dies könnte also beweisen, daß die Bildung der Atomionen im $H_2$ ein sekundärer Effekt ist, welcher bei Zusammenstößen der angeregten Wasserstoffmolekeln, vielleicht $H_2^+$-Ionen, mit anderen Teilchen eintritt. Offenbar ist durch diesen Umstand die Diskrepanz zwischen den thermochemischen und den Ionisierungsdaten bedingt, die Smyth (l. c.) in allen Fällen der homöopolaren Gase beobachtet hatte. Die von Knipping[2]) längst untersuchten heteropolaren Gase HCl, HBr und HJ zeigen dagegen eine gute Übereinstimmung der entsprechenden

[1]) Proc. Roy. Soc. **105**, 116, 1924; Journ. Franklin Inst. **198**, 795, 1924.
[2]) ZS. f. Phys. **7**, 328, 1921.

thermochemischen und Ionisierungsdaten. Dies möchte man vielleicht mit dem primären Charakter des Ionisationszerfalles der Molekeln HCl, HBr und HJ in Zusammenhang bringen. Die Untersuchungen der Salzdämpfe lassen keine bestimmten Schlüsse darüber zu. Um diese wichtige Aufgabe, die sehr nahe mit der Frage nach der Möglichkeit der wahren

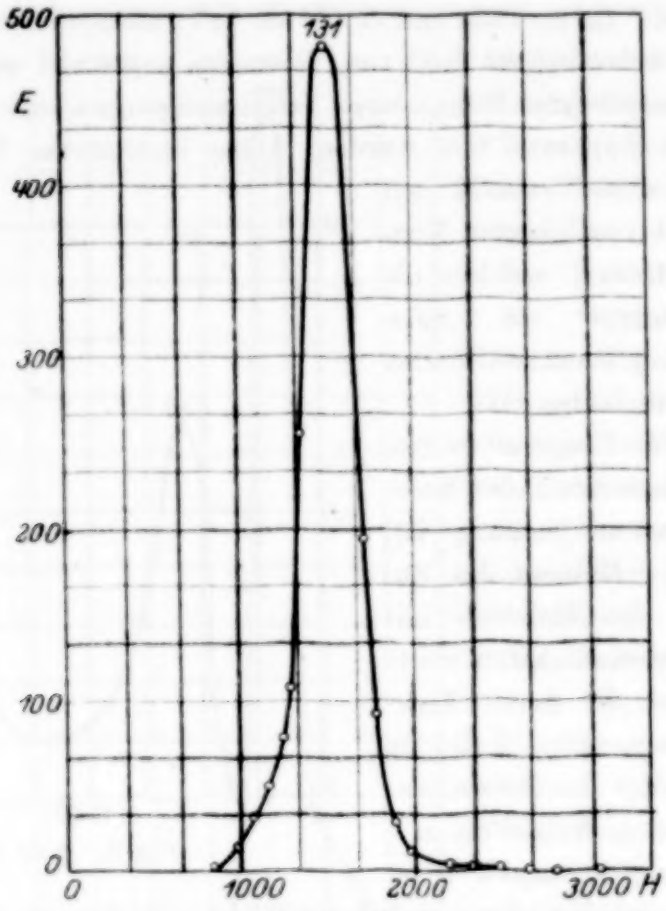



Fig. 6. NaJ.

monomolekularen Reaktion, z. B. der Photodissoziation, zusammenhängt, zu lösen, sind genaue Daten über die kritischen Potentiale der verschiedenen Ionisationsvorgänge nötig.

## Zusammenfassung.

Es ist die Ionisation des $ZnCl_2$- und NaJ-Dampfes untersucht worden.

1. Im $ZnCl_2$ wird der elektrolytische Zerfall der Moleküle in die Ionen $ZnCl^+$ und $Cl^-$ gefunden. Dieser Prozeß findet bei $12 \pm 1$ Volt statt. Es ist eine Interpretation der anderen Maxima, die bei der Ionisation des $ZnCl_2$-Dampfes auftreten, gegeben worden.

2. Bei der Ionisation vom NaJ ist die Bildung von $Na^+$-, $J^-$- und $NaJ^+$-Ionen gefunden worden. Diese Ergebnisse sollen aber infolge der Unbestimmtheit der Bedingungen des Experimentes nur als vorläufige betrachtet werden.

Zum Schlusse möchte ich mir erlauben, Herrn N. N. Semenoff für die Einführung in das Gebiet der Ionisationserscheinungen und für die vielfache Hilfe bei der Ausführung dieser Arbeit meinen innigsten Dank auszusprechen. Der Wissenschaftlich-Technischen Abteilung des Oberen Volkswirtschaftsrates, die mir die Mittel für die Durchführung der Arbeit zur Verfügung stellte, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

Leningrad, Phys.-Techn. Röntgeninstitut, April 1925.
Laboratorium der Elektronenerscheinungen.

# Eine experimentelle Bestimmung des Energieverbrauches bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge[1]).

Von **L. Kriegesmann** in Bonn.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1925.)

Es wird ein Lufttthermometer beschrieben, das nach einer Kompensationsmethode die Strahlungsenergie durch Messung einer Stromstärke bestimmen läßt. Für das untersuchte Wellenlängengebiet wird nach zwei Methoden der Luftabsorptionskoeffizient berechnet. Dann wird die absorbierte Energie mit der durch die gleichen Strahlen hervorgebrachten Ionisation verglichen, und es werden die Ionisierungsenergien in Erg und Volt angegeben. Eine Tabelle für die erzeugte Ionenzahl in ihrer Abhängigkeit von der Wellenlänge gestattet sofort eine Umrechnung von Ionisationsmessungen in absolute Energiewerte. Die Annahme der Wellenlängenabhängigkeit des Energieverbrauches für gleiche Ionisation im Sinne Holthusens wird widerlegt, die Ergebnisse von Boos werden qualitativ bestätigt. Es wird experimentell bewiesen, daß harte Strahlen für gleiche Ionisation mehr Energie als weiche verbrauchen.

Die Energiemessung an Röntgenstrahlen mit Hilfe der Ionisationsmethode ist einfach, solange es sich um Strahlen konstanter Wellenlänge handelt. In diesem Falle ist der Absorptionskoeffizient in Luft immer der gleiche, und die Sättigungsstromstärke gibt ohne weiteres direkt ein Maß für die auffallende Strahlenenergie. Will man aber die Energie verschiedener Röntgenstrahl-Wellenlängen durch Ionisationsmessungen miteinander vergleichen, so kommt man auf zwei Schwierigkeiten. Einmal hängt die in der Ionisationskammer absorbierte Energie, auf deren Rechnung die Ionisierung zu setzen ist, nicht mehr allein von der auffallenden Energie ab, sondern ist durch das Produkt auffallende Energie mal Absorptionskoeffizient bestimmt, dann aber ist es auch nicht ohne weiteres klar, daß bei verschiedenen Wellenlängen der einfallenden Strahlung dieses Produkt allein für die ionisierende Wirkung maßgebend ist; es ist durchaus möglich, daß das Umsetzungsverhältnis zwischen der in der Ionisationskammer absorbierten Energie und der Ionisation eine Funktion der Wellenlänge ist, eine Vermutung, die besonders von Christen[2]) ausgesprochen wurde.

Um zu einer rechnerischen Beziehung zwischen Ionisation und Energieverbrauch zu kommen, hat Holthusen[3]) quantentheoretische

[1]) Auszug aus der Bonner Dissertation.

[2]) Christen, Phys. ZS. **17**, 23, 1916; s. a. Glocker, ebenda **18**, 307, 1917.

[3]) Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. **26**, 211, 1919/20.

Überlegungen verwendet. Er nimmt an, daß die gesamte im Gase absorbierte Energie der Röntgenstrahlen als kinetische Energie sekundärer Elektronen wiedererscheint. Für die Geschwindigkeit dieser Elektronen soll die Einsteinsche Gleichung des Photoeffektes gelten

$$E = n h \gamma = n \frac{m \cdot v^2}{2},$$

wo $\gamma$ die Frequenz der erregenden Röntgenstrahlen und $n$ die Anzahl der erzeugten Elektronen ist. $E$ ist die absorbierte Röntgenstrahlenenergie. Auf diese Weise ist die Geschwindigkeit der ionisierenden Elektronen bekannt und aus Zahlenangaben von Lenard[1]) über den Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit ionisierender Elektronen und gebildeter Ionenzahl lassen sich die bei verschiedenen Wellenlängen für gleiche Energie gebildeten Ionenzahlen berechnen. Voraussetzungen für die Gültigkeit der Holthusenschen Betrachtungen sind also einmal die Richtigkeit der Annahme des vollständigen Wiedererscheinens der absorbierten Röntgenstrahlenenergie in der Energie der sekundären Elektronen und die Bestimmung der Geschwindigkeit dieser Elektronen allein durch die Gleichung des Photoeffektes. Beide Voraussetzungen sind zweifelhaft. Selbst wenn man eine Einwirkung der Strahlenquanten auf die Elektronen der Luftatome als die allein mögliche Energieübertragung ansieht — wobei also eine direkte Impulsübertragung auf die Kerne ausgeschlossen wäre —, so können außer vollständiger Ionisierung auch Anregungen eintreten, die zur Energieaufnahme der Atome führen, ohne eine Ionisation zu bewirken. Aber auch wenn man einen vollständigen Übergang der Strahlenenergie in Bewegungsenergie freier Elektronen annimmt, so wissen wir heute nach den Untersuchungen von Compton[2]), Debye[3]), Wilson[4]), Bothe[5]) und anderen, daß außer den Photoelektronen hoher Geschwindigkeit noch langsame Elektronen auftreten, die sicher nicht der Einsteinschen Gleichung folgen. Wie Grebe[6]) gezeigt hat, ergibt die Mitberücksichtigung der Compton-Elektronen unter Benutzung der Lenardschen Zahlen eine ganz andere Wellenlängenabhängigkeit, wie die Holthusensche Theorie sie fordert.

---

[1]) Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen aller Geschwindigkeiten. Abh. Heidelbg. Ak. 1918, Nr. 5.

[2]) Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

[3]) Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[4]) Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1, 1923.

[5]) Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923; **20**, 237, 1923.

[6]) Grebe, ebenda **24**, 264, 1924.

Die theoretischen Verhältnisse der Ionisierung durch Röntgenstrahlen sind also noch keineswegs geklärt, und nur experimentelle Untersuchungen können hier zum Ziele führen. Von früheren Experimenten über die Frage kommt insbesondere eine Untersuchung von Rutherford und Mc Clung[1]) in Betracht, bei der eine absolute Bestimmung der zur Ionisation durch Röntgenstrahlen nötigen Energie versucht wird. Die Röntgenstrahlen werden hier durch eine technische Röntgenröhre (automatische Fokusröhre) und großem Induktor erzeugt; nähere Angaben über die Härte fehlen. Die Energie wird mit einem Platinbolometer gemessen. Zur Erzeugung eines Ionenpaares wird eine Energie von 175 Volt mal Elektronenladung gefunden. Nach Townsend[2]) ist bei der numerischen Rechnung in dieser Arbeit ein Fehler unterlaufen, und der richtige Wert soll 87 Volt pro Ionenpaar betragen. Eine Abhängigkeit von der Härte der verwendeten Röntgenstrahlen wird in dieser Arbeit von Rutherford und Mc Clung nicht untersucht.

Dagegen ist in einer Arbeit von Boos[3]) dies untersucht worden, bei der für zwei Wellenlängen die Ionisation untersucht wird. Boos findet, daß für die mittlere Wellenlänge 0,325 der Energieverbrauch pro Ionenpaar den dreifachen Wert gegen den für die Wellenlänge 0,56 Å.-E. darstellt. Grebe[4]) hat dieses Resultat dem Sinne nach mit Hilfe des Comptoneffektes deuten können. Die Bestimmungen des Absolutwertes des Energieverbrauches scheinen bei Boos keine große Zuverlässigkeit zu besitzen, da die Methode seiner Berechnung sehr roh ist und nur die Größenordnung liefern kann.

Es ist deshalb von Interesse, an eine erneute Prüfung dieser Frage nach dem Energieverbrauch bei der Ionisation durch Röntgenstrahlen heranzutreten und dabei nach Möglichkeit eine größere Anzahl verschiedener Wellenlängen für die Ionisation zu benutzen.

Diese Untersuchung leitete folgender Gedanke. Die Energie von verschieden harten, monochromatischen Strahlungen kann nach ihrer Umsetzung in Wärme gemessen werden. Aus den erhaltenen Werten kann die in dem durchstrahlten Luftraum einer Ionisationskammer absorbierte Energie berechnet und mit der zur Trägerbildung verbrauchten Energie verglichen werden, wenn die Ionisationsmessungen an den gleichen

[1]) Rutherford und Mc Clung, Proc. Roy. Soc. **67**, 245, 1900; Phil. Trans. (A) **169**, 25, 1901; Phys. ZS. **2**, 53, 1900.

[2]) Townsend, Die Ionisation der Gase in Marx' Handbuch der Radiologie, S. 230. Leipzig 1910.

[3]) Boos, ZS. f. Phys. **10**, 1, 1922.

[4]) Grebe, l. c.

Strahlungen ausgeführt werden. So erhält man in der Abhängigkeit von der Wellenlänge die Energiemengen, die jeweils zur Bildung eines Ionenpaares erforderlich sind.

Die Absorption der Wellenstrahlen kann in einem geeigneten Absorber, der sich in einem energetisch abgeschlossenen Luftraum befindet, stattfinden. Die dabei erfolgende Druckzunahme der Luft ist ein Maß für die im System aufgenommene Energie, die durch die Bewegung eines in einer Kapillaren befindlichen Flüssigkeitsfadens veranschaulicht wird. Ihre Messung geschieht am eindeutigsten nach einer Kompensationsmethode, indem in einem gleich großen, ebenso gegen Wärmeabgabe und -aufnahme gesicherten Luftraum ein dem Absorber identischer Körper durch einen elektrischen Strom von bestimmter Stärke geheizt wird, so stark, daß bei beiderseitiger Energiezufuhr keine Verschiebung des Indikators stattfindet. Damit ist die Bestimmung der Strahlenwärme auf die der Stromwärme zurückgeführt.

Für eine einwandfreie Bestimmung der ionisierenden Wirkung der Röntgenstrahlen hat Holthusen[1]) Forderungen aufgestellt, deren Berechtigung er experimentell mit Becker[2]) nachgewiesen hat. Die an den Ionisationskondensator angelegte Spannung muß hoch genug sein, um alle erzeugten Ionen, ehe sie sich wieder vereinigen können, zur Messung zu bringen. Dann muß die Kammer solche Dimensionen aufweisen, daß die von den Strahlen an Luft primär ausgelösten Elektronen die Kammerwände nicht erreichen. Es dürfen nur die aus Luft befreiten Elektronen wirksam sein.

Die Ausführung setzt das Vorhandensein homogener Strahlen verschiedener Härte voraus. Als Strahlenquelle stand eine Lilienfeldröhre mit Wolframantikathode zur Verfügung, die mit einer Radio-Silex-einrichtung der Firma Koch & Sterzel, Dresden, betrieben wurde. Die Einrichtung gestattete eine Röhrenbelastung bis zu 100000 Volt effektiv. Dabei betrug die Stärke des Röhrenstromes stets acht Milliampere. Strahlungen eines sehr engen Spektralbezirks wurden erzielt einmal durch Verschieben der Grenze des Spektrums nach der kurzwelligen Seite hin durch Steigern der angelegten Spannung und dann durch verschieden starke Filterung des ausgesandten Strahlungsgemisches mit Kupferfiltern, deren Dicke experimentell so bestimmt wurde, daß die bei sukzessiver, gleich starker Abschwächung durch Zusatzfilter mit der Ionisationskammer gemessenen Werte für den Ionenstrom sich im Durchschnitt nur um

[1]) Holthusen, l. c.
[2]) Holthusen und Becker, Ann. d. Phys. **64**, 625, 1921.

0,5 Proz. unterschieden. Diese Strahlungen blieben bei konstant gehaltener Sekundärspannung und Röhrenstromstärke konstant und waren reproduzierbar.

Die Intensitätsbestimmung geschah mit einem neuartigen Luftthermometer (Fig. 1). Die Brauchbarkeit einer solchen Methode hat Dorn [1]) bewiesen. Der vom Verfasser benutzte Apparat bestand im wesentlichen aus zwei gleich großen Dewarschen Gefäßen, die durch ein Rohrsystem, das eine in wagerechter Lage befindliche Kapillare trug, verbunden waren. In dem einen Gefäß befand sich für die Absorption der Strahlen eine mit Seidenfäden an einem nach

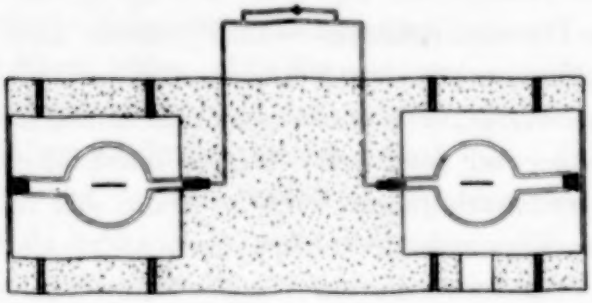


Fig. 1.

der Form des Gefäßes gebogenen Drahtbügel aufhängte, 0,05 cm dicke Bleiplatte von der Größe 9,8 . 5,7 qcm. Eine gleich dimensionierte Platte, die durch Einschnitte parallel zur kleineren Kante in ein zickzackförmiges Band von 1 cm Breite verwandelt war, wurde in dem anderen Gefäß untergebracht. Durch zwei dünne Kupferdrähte, die an den Bandenden angelötet waren, konnte über einen Ausschalter, regulierbaren Widerstand und Amperemeter ein Akkumulatorenstrom in die als Heizwiderstand wirkende Bleiplatte fließen. In der Kapillare befand sich ein Alkoholtropfen. Die größten Schwierigkeiten bereiteten die Schutzvorrichtungen vor Wärmezufuhr von außen. Jedes Vakuummantelgefäß war mit einem Pappkarton umgeben und der ganze Apparat in eine mit dünnem, blankem Kupferblech ausgeschlagene Holzkiste verpackt, aus der nur die Kapillarrohre hinausführten. Die Glasrohre waren dick mit Watte umwickelt und der ganze freie Raum in der Kiste mit Watte und Holzwolle ausgefüllt. Nur die Stelle der Kapillaren, an der sich der Tropfen befand, war frei und gestattete das Heranführen eines hundertfach vergrößernden Mikroskops mit Okularmikrometer. Der Apparat wurde hinter eine 1,8 m hohe und 1,35 m breite Bleitafel von 4 mm Dicke so gestellt, daß nach Heben einer bleiernen Falltür die Strahlung durch eine Blende mit einem Ausschnitt von 6 . 8,1 qcm Größe in einer Entfernung von 45 cm von der Antikathode

[1]) Dorn, Wied. Ann. **63**, 160, 1897.

nach Durchdringen von zwei mit Aluminiumpulver bestrichenen, dünnen Papierblättern und der doppelten Gefäßwand auf die Bleiplatte fiel. Um Bleitafel und Apparat wurde eine doppelwandige Papierzelle gebaut, in die der Beobachter durch eine kleine Öffnung eintrat. Die Kapillare wurde mit einer 4-Voltglühbirne aus 20 cm Entfernung beleuchtet. An der Kapillaren war noch ein weiteres Rohr mit Sperrhahn angeblasen, das einen Druckausgleich in beiden Gefäßen über den Tropfen hinweg ermöglichte. Das Amperemeter im Heizstromkreis mußte, um eine Erwärmung des einen Dewarschen Gefäßes infolge Wärmeleitung durch den Kupferdraht von seiten des von der Zimmertemperatur abhängigen Amperemetergehäuses zu verhüten, mit einer Holzkiste mit Glasfenster umgeben werden.

Mit dem beschriebenen Lufttthermometer konnte die Intensitätsmessung sehr genau ausgeführt werden. Die Bleiplatte absorbierte in dem untersuchten Wellenlängenbereich vollkommen regulär. Auch durch die härteste angewandte Strahlung wurde ihre Eigenstrahlung nicht erregt. Ein energieverbrauchender oder -abgebender chemischer Prozeß trat nicht ein. Die von dem Metall aus seiner Oberfläche ausgesandten Kathodenstrahlen wurden in dem Luftraum des Gefäßes verschluckt und folglich in ihrer Wirkung mitgemessen. Nur die Streustrahlung konnte sich der Messung entziehen; doch ihr Anteil an der Strahlenenergie, der nicht quantitativ erfaßt werden konnte, ist gering und wird in den Grenzen der Versuchsfehler liegen. Da die Platte die härteren Strahlen nicht vollständig absorbiert, sondern sie zum Teil hindurch läßt, ist eine Korrektur angebracht. Ferner wird die einfallende Strahlung bei dem Durchdringen der Gefäßwände geschwächt. Der in der äußeren Gaskugel absorbierte Energiebetrag verlangt ebenfalls eine Korrektur, während die in der inneren Kugel absorbierte Energie zur Erwärmung der Luft im Gefäß beiträgt.

Die Ionisationskammer wurde hinter einer großen Bleitafel vor Streustrahlen geschützt so aufgestellt, daß der Fokusabstand der Kammermitte 108 cm betrug. Vor der Stirnwand der Kammer hing eine dicke Bleiblende mit kreisrundem Ausschnitt vom Durchmesser 1 cm. Die Kammer selbst bestand aus einem Kasten aus 4 mm dicken Holzwänden mit einem Innenraum von 16,0 . 7,5 . 10,3 ccm, der außen zum Schutz vor elektrostatischen Influenzeinflüssen mit einem Mantel aus dünnem Kupferblech umgeben war[1]). Im Innern wurden die Wände mit einer dünnen

[1]) Spätere Versuche von Dr. Gaertner haben gezeigt, daß eine Kammer von dieser Größe als große Kammer im Holthusenschen Sinne anzusprechen ist,

Paraffinschicht belegt, die durch Aufreiben von Graphit leitend gemacht wurde. Die Strahlung trat durch ein Paraffinfenster ein und aus. Die Elektrode bildete ein 2 mm dicker Aluminiumdraht, der so angebracht war, daß er wie ein Stab in der Längsrichtung durch die Kammer führte, von dem Strahlenbündel aber nicht gestreift werden konnte. Durch eine Schwefelisolation wurde der Draht nach außen geführt, wo er in Schutzleitung zu einem Grebeschen Elektrometer[1]) führte. Die Kammer war stets mit Luft von Zimmertemperatur und Atmosphärendruck gefüllt. Das ganze System Kammer–Elektrometer wurde mit einem Außenleiter des städtischen Dreileiterstromnetzes aufgeladen und hielt mehrere Stunden lang die Ladung. Das Gehäuse des Elektrometers, der Bleischutzmantel und die Kupferbelegung wurden geerdet.

Die endgültigen Messungen wurden in den Sommermonaten nach Sonnenuntergang und gegen Sonnenaufgang ausgeführt. Bei geschlossenem Hahn wurde der Zeitpunkt abgewartet, wo der im Mikroskop sichtbare Flüssigkeitsmeniskus an einem bestimmten Skalenstrich stehen blieb. Dann wurde gleichzeitig das eine Gefäß bestrahlt und das andere durch den Strom geheizt. Nach einigen Versuchen konnte die Heizstromstärke so gewählt werden, daß der Miniskus eine ganze Minute lang und mehr am gleichen Skalenteile verharrte. Dabei wurden die Skalenteile des Amperemeters im Heizstromkreis genau abgelesen. Infolge der Dunkelheit, die die Ablesung etwas erschwerte, schwanken die Werte etwas um den Mittelwert; doch wurde höchstens eine Differenz von $\pm$ 1 Einheit beobachtet (vgl. Tab. 1).

Tabelle 1.

| Röhrenspannung in Kilovolt effektiv | Kupferfilterdicke in cm | Skalenteile des Amperemeters |
|---|---|---|
| 50 | 0,0075 | 13 |
| 60 | 0,0150 | 20 |
| 70 | 0,0250 | 30 |
| 80 | 0,0337 | 47 |
| 100 | 0,0537 | 73 |

Bei den iontometrischen Messungen wurde die Kammerelektrode und der empfindliche Teil des Elektrometers auf ein Potential von im Mittel 223 Volt aufgeladen. Der Faden des Elektrometers stand dann zwischen den Skalenstrichen 80 und 81, im entladenen Zustand beim

und innerhalb der Beobachtungsfehler übereinstimmende Werte mit einer Behnkenschen Druckluftkammer liefert.

[1]) Grebe, ZS. f. Phys. **3**, 329, 1920.

Skalenteil 26. Nach Eintritt der Strahlung in die Kammer wurde die Ablaufszeit gemessen, die verlief, bis der Faden von Skalenstrich 77 auf 67 abgefallen war. Eine Übersicht über die erhaltenen Werte gibt Tabelle 2.

Tabelle 2.

| Röhrenspannung in kV eff. | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 |
|---|---|---|---|---|---|
| Dicke des Cu-Filters in cm | 0,0075 | 0,015 | 0,025 | 0,033 | 0,053 |
| Abfallzeiten in sec, gemessen am Elektrometer | 28,6 | 24,8 | 26,0 | 23,3 | 15,2 |
| | 28,2 | 24,2 | 26,8 | 23,8 | 14,4 |
| | 28,0 | 25,0 | 28,2 | 25,0 | 15,2 |
| | 28,6 | 24,6 | 25,2 | 24,8 | 16,2 |
| | 28,4 | 25,0 | 27,0 | 24,0 | 15,2 |
| | 29,4 | 25,0 | 26,2 | 23,4 | 14,6 |
| | 28,8 | 25,0 | 26,0 | 24,2 | 14,6 |
| | 27,2 | 24,8 | 26,4 | 23,2 | 14,2 |
| | 27,8 | 24,8 | 26,4 | 22,8 | 14,4 |
| | 28,0 | 24,8 | 27,0 | 23,6 | 15,0 |
| Mittelwert | 28,3 | 24,8 | 26,5 | 23,8 | 14,9 |
| Größte Abweichung in Proz. | 3,8 | 2,4 | 6,4 | 5,0 | 8,7 |
| Mittlerer Fehler in Proz. | 0,7 | 0,3 | 1,0 | 0,9 | 1,2 |

Nach Hinzufügen eines Zusatzfilters wurde die neue Ablaufszeit gemessen. Dann ergibt die Gleichung

$$J = J_0 \cdot e^{-\mu d},$$

in der $d$ die Dicke des Zusatzfilters, $J_0$ die Intensität der Strahlung vor und $J$ die hinter dem Zusatzfilter bedeuten, Werte für den Kupferabsorptionskoeffizienten $\mu$. Nach Angaben für $\mu_m$ von Richtmyer[1]) ergibt sich die mittlere Wellenlänge der angewandten Strahlungen.

Einen Beweis für das Vorhandensein von Sättigungsstrom lieferten Experimente, die zeigten, daß die gebildete Ionenzahl nicht von der Kondensatorspannung beeinflußt wurde, wenn letztere erhöht wurde.

Die wirkliche Intensität der Strahlen erhält man nun für eine Entfernung von 45 cm von der Antikathode nach dem Jouleschen Gesetz für die Stromwärme, wenn man diese Werte durch die Maßzahl der Flächengröße der Bleiplatte dividiert. Rechnet man sie um auf einen Fokusabstand von 108 cm, so ist die in der Mitte der Kammer auf die Einheit der Flächengröße pro Sekunde auffallende Energie ermittelt, wenn der Absorptionskoeffizient und die Dicke der Bleiplatte bekannt ist. Mit Hilfe der wahren Absorptionskoeffizienten für Luft

[1]) Richtmyer, Phys. Rev. **18**, 13, 1921, entnommen aus Roth-Scheel, Konstanten der Atomphysik. Berlin 1923.

kann die pro Volumeneinheit absorbierte Energie berechnet werden. Bei dieser Auswertung kommt man in eine gewisse Schwierigkeit, da für den fraglichen Koeffizienten keine Werte für das hier untersuchte Wellenlängengebiet vorliegen. Zur Bestimmung dieser Größe kann man zwei Wege gehen. Es liegen sehr gut gesicherte Werte vor für die Gesamtschwächung des Wassers nach Richtmyer[1]) und Hewlett[2]). Zieht man davon den nach der Comptonschen[3]) Theorie der Streuung errechneten Streukoeffizienten ab, so erhält man für den wahren Absorptionskoeffizienten der Luft Werte, die im langwelligen Gebiet sehr gut mit dem für Luft geltenden übereinstimmen. Der andere Weg, der z. B. von Küstner[4]) eingeschlagen wurde, ist der folgende: Man berechnet aus der Absorption der Komponenten des Luftgemisches die Absorption der Luft und nimmt an, daß auch im kurzwelligen Gebiet der Streukoeffizient konstant und der wahre Absorptionskoeffizient der dritten Potenz der Wellenlänge proportional bleibt; diese Annahme ist keineswegs sicher, denn im kurzwelligen Gebiet wird im Verhältnis zur absorbierten der gestreute Teil der Energie überwiegen im Gegensatz zum langwelligen Gebiet, und da nach der Comptonschen Theorie mit dieser Streuung eine wahre Absorption verbunden ist, indem ein Teil der Strahlungsenergie in Energie der Rückstoßelektronen verwandelt wird, so ist hier der Absorptionsvorgang ein anderer als im Gebiet der langen Wellen; es ist daher nicht zu erwarten, daß er demselben Gesetz folgt. Es sind nun nach beiden Methoden die wahren Luftabsorptionskoeffizienten berechnet worden, die im langwelligen Gebiet einigermaßen übereinstimmen, im kurzwelligen jedoch sich sehr untertscheiden. Diese Schwierigkeit macht die Auswertung der Messungen unsicher. Nun kann man wohl sagen, daß aus den besprochenen Gründen die nach Küstner berechneten Werte zu klein sind, wie übrigens Küstner[5]) in einer jüngst erschienenen Arbeit selbst bemerkt, die anderen vielleicht wegen des stärkeren Vorwiegens des Sauerstoffs in Wasser als in Luft etwas zu groß sind. Doch werden sie näher bei den wahren Luftabsorptionskoeffizenten liegen als erstere (Tabelle 3).

Versteht man unter $J_0$ die wirkliche Strahlungsenergie, unter $\tilde{\mu}$ den reinen Luftabsorptionskoeffizienten und unter $d$ die Dicke der

---

[1]) Richtmyer, l. c.
[2]) Hewlett, wie [1]), entnommen aus Roth-Scheel.
[3]) Compton, l. c.
[4]) Küstner, Strahlentherapie **17**, 1, 1924.
[5]) Küstner, ZS. f. Phys. **27**, 124, 1924.

Tabelle 3.

| Mittlere Wellenlänge in $10^{-8}$ cm | $\frac{\mu}{\varrho}$ Wasser (Richtmyer) | $\frac{\sigma}{\varrho}$ Luft (Compton) | $\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$ Luft I aus Wasserabsorption | $\frac{\bar{\mu}}{\varrho}$ Luft II aus Luftmischung | abs. Energie / Ionisation (unkorrigiert) | abs. Energie / Ionisation (korrigiert) berechnet aus I |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,397 | 0,350 | 0,180 | 0,170 | 0,165 | 812,8 | 1038 |
| 0,333 | 0,286 | 0,177 | 0,109 | 0,098 | 1081,3 | 1240 |
| 0,275 | 0,244 | 0,172 | 0,072 | 0,055 | 1716,7 | 1882 |
| 0,205 | 0,206 | 0,163 | 0,043 | 0,023 | 2261,0 | 2650 |
| 0,166 | 0,188 | 0,156 | 0,032 | 0,012 | 2540,7 | 3350 |

absorbierenden Schicht, so wird die absorbierte Energie wiedergegeben durch die Formel:

$$\varepsilon = J_0 \bar{\mu} d.$$

Die Ionisation ist umgekehrt proportional der Ablaufszeit des Elektrometers. Ein relatives Maß für den Umsetzungsfaktor von absorbierter Energie in Ionisation erhält man nach der Gleichung

$$\frac{\varepsilon}{i} = \frac{J_0 \bar{\mu}}{\varrho \cdot \frac{1}{t}} = J_0 \frac{\bar{\mu}}{\varrho} t,$$

wenn man für $\bar{\mu}/\varrho$ die nach einer der oben besprochenen Methoden berechneten Luftabsorptionskoeffzienten und für $t$ die Abfallzeiten einsetzt. An diesen Werten ist noch eine doppelte Korrektur anzubringen. Die Bleiplatte absorbiert die harten Strahlen nicht vollständig. Eine entsprechende Korrektion wurde an den Strahlen von der mittleren Wellenlänge 0,205 und 0,166 Å.-E. vorgenommen, während die weicheren Strahlungen praktisch vollkommen absorbiert werden. Ist die absorbierte Energiemenge $J'$, dann ist die auf die Bleiplatte auffallende

$$J_0 = \frac{J'}{1 - e^{-\mu d}},$$

wenn man unter $d$ die Dicke des Absorbers und unter $\mu$ den Schwächungskoeffizienten des Bleis versteht, für den Werte von Richtmyer[1]) vorliegen. An den drei weicheren Strahlungen mußte die Schwächung in der äußersten Glaswand der Dewargefäße berücksichtigt werden. Die Absorption der Glaswände wurde experimentell. für die verschiedenen Strahlungen durch iontometrische Abschwächungsmessung bestimmt und der so gemessene Abschwächungskoeffizient zur Reduktion der luftthermometrischen Messung verwendet. Die innerste Glaswand des Dewar-

[1]) Richtmyer, l. c.

gefäßes wurde, weil ihre Erwärmung zur Erwärmung des Luftinhaltes beiträgt, nicht in Rechnung gesetzt. Das für das Glas durch die experimentelle Abschwächungsmessung gewonnene Produkt $\mu d$ liefert die Bestimmungsgleichung

$$J'' = J_0 e^{-\mu d},$$

wenn $J''$ die im Lufthermometer gemessene, $J_0$ die auffallende Energie ist.

Tabelle 3 gibt die korrigierten Werte an, wie sie auch schon in einer früheren Arbeit mitgeteilt wurden[1]).

Um das Umsetzungsverhältnis im absoluten Maßsystem ausdrücken zu können, benutzt man die Formel

$$\frac{\text{abs. Energie}}{\text{Ionisation}} = \frac{\varepsilon}{i} = \frac{J_0 \bar{\mu} t \,.\, v \,.\, 10^7 \,.\, 3 \,.\, 4{,}77}{C\,(V_1 - V_2) \,.\, 10^8} \left[\frac{\text{Erg}}{e}\right],$$

wenn bedeuten:

$J_0$ die pro Flächeneinheit in der Mitte der Ionisationskammer auffallende Energie der Strahlung in Ergeinheiten,

$\bar{\mu}$ den wahren Absorptionskoeffizienten in Luft,

$v$ in Kubikzentimetern das durchstrahlte Volumen der Kammer,

$t$ in Sekunden die Ablaufzeiten des Elektrometers,

$C$ die Kapazität des Systems Elektrometer-Ionisationskammer in Zentimetern.

$V_1 - V_2$ in Volt den Spannungsabfall in der Kammer unter dem Einfluß der Bestrahlung.

In der Gleichung wäre noch das Verhältnis der Lufträume in den Dewarschen Gefäßen einzusetzen; da jedoch dieses Verhältnis bis auf 1,9 Proz., einen in den Grenzen der Versuchsfehler liegenden Betrag, gleich Eins ist, ist es nicht berücksichtigt.

Die im Lufttthermometer in der Zeiteinheit auf die Platte fallende Energie bestimmt die pro Sekunde gemessene Stromwärme $Q = i^2 w \,.\, 10^7$ Erg. 100 Skalenteile des Heizstromamperemeters entsprechen 290 mA. Die Werte der Tabelle 1 ergeben durch Multiplikation mit dem Faktor $2{,}9 \,.\, 10^{-3}$ die Stromstärke in Ampere. Der Widerstand der Bleiplatte im Heizstromkreis wurde nach dem Thomsonschen[2]) Brückenverfahren zu 0,592 Ohm bestimmt. Durch Division mit der Maßzahl für die Flächengröße der Bleiplatte erhält man die Strahlungsintensität aus den Werten für $Q$. Sie gelten für einen Fokusabstand von 45 cm und sind auf einen solchen von 108 cm umzurechnen.

---

[1]) Grebe und Kriegesmann, ZS. f. Phys. **28**, 91, 1924.

[2]) Kohlrausch, Lehrb. f. prakt. Physik. 13 Aufl. 1921, S. 434.

Für die Größe des Sättigungsstroms besteht die Gleichung

$$i = \frac{C(V_1 - V_2)}{9 \cdot 10^{11} \cdot t} \text{ Coulomb} = \frac{C(V_1 - V_2)}{3 \cdot 4{,}77 \cdot t} \cdot 10^8 \, e.$$

Die Kapazität $C$ wurde durch Vergleich mit einem in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt geeichten Kondensator nach Gerdien[1]) zu 41,76 cm bestimmt. Unter Verwendung von Krügerbatterien wurde für das Elektrometer eine Eichkurve festgelegt. Danach ist $V_1 = 185$, $V_2 = 112{,}5$ Volt.

Die für die Erzeugung eines Ionenpaares nötige Energie ist unter Anwendung der nach den oben besprochenen beiden Methoden berechneten Luftabsorptionskoeffizienten in Erg bestimmt worden. Die gewonnenen Werte für $\mu$ Luft sind auch benutzt worden zur Angabe der Ionisierungsenergie in Volt. Dabei versteht man unter der entsprechenden Voltzahl die Spannung, die ein Elektron beschleunigen muß, damit dieses die angegebene Energie erhält. Die Energie eines solchen Elektrons ist

$$E = eV,$$

wenn $e$ die Ladung des Elektrons ist. Danach ist die entsprechende Spannung

$$V = \frac{E}{e}.$$

Wird $E$ in Erg und $e$ in elektromagnetischem Maß gemessen, so erhält man $V$ in absoluten elektromagnetischen Einheiten. Um $V$ in Volt zu erhalten, ist die erhaltene Spannung durch $10^8$ zu dividieren. Da $e = 1{,}59 \cdot 10^{-20}$ ist, folgt

$$V_{(\text{el.-magn.})} = \frac{E}{1{,}59 \cdot 10^{-20}},$$

$$V_{(\text{Volt})} = \frac{E}{1{,}59 \cdot 10^{-12}}.$$

Die absoluten Werte führt Tabelle 4 auf. Dabei zeigt sich, daß der von Rutherford und Mc Clung gefundene Wert für die Ionisierungsspannung sehr gut mit dem in dieser Untersuchung gefundenen übereinstimmt. Durch eine Extrapolation des von den genannten Autoren für ihr komplexes Strahlengemisch angegebenen Wertes für den Luftabsorptionskoeffizienten mit den hier gebrauchten, findet man das gleiche Resultat von 87 Volt, dort bei einer mittleren Wellenlänge von 0,435, hier von 0,397 Å.-E. Diese Untersuchung bestätigt die Boosschen Resultate dem Sinne nach.

[1]) Gerdien, Phys. ZS. **5**, 294, 1904.

Tabelle 4.

| Mittlere Wellenlänge Å.-E. | Strahlungsintensität [Erg/cm²] Fokusabstand 1,08 m | Absorbierte Energie pro Ionenpaar | | | | Erzeugte Ionenzahl pro Erg Strahlungsintensität |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $10^{-11}$ Erg pro Ionenpaar | | Volt pro Ionenpaar | | |
| | | I Absorptionskoeffizient berechnet aus Wasserabsorption | II Absorptionskoeffizient berechnet aus Luftmischung | I | II | |
| 0,397 | 26,8 | 13,9 | 13,5 | 87 | 84,8 | $1{,}89 \cdot 10^6$ |
| 0,333 | 63,4 | 16,6 | 15,0 | 104 | 94,0 | $0{,}91 \cdot 10^6$ |
| 0,275 | 142,7 | 25,2 | 18,4 | 158 | 116 | $0{,}38 \cdot 10^6$ |
| 0,205 | 350,3 | 35,4 | 19,0 | 222 | 119 | $0{,}17 \cdot 10^6$ |
| 0,166 | 844,9 | 44,8 | 21,0 | 282 | 132 | $0{,}11 \cdot 10^6$ |

Quantitativ betragen die genannten Werte nur ein Viertel der hier mitgeteilten.

Man sieht:

Harte Strahlen brauchen für gleiche Ionisation mehr Energie als weiche.

Der Effekt spricht also deutlich gegen die Annahme einer Wellenlängenabhängigkeit im Sinne Holthusens. Vielmehr besteht eine solche im umgekehrten Sinne, die nach der Theorie der Streuung an freien Elektronen sehr gut einzusehen ist. In dem untersuchten Wellenlängenbereich scheint also die meiste Energie von den langsamen Compton-Elektronen verbraucht zu werden.

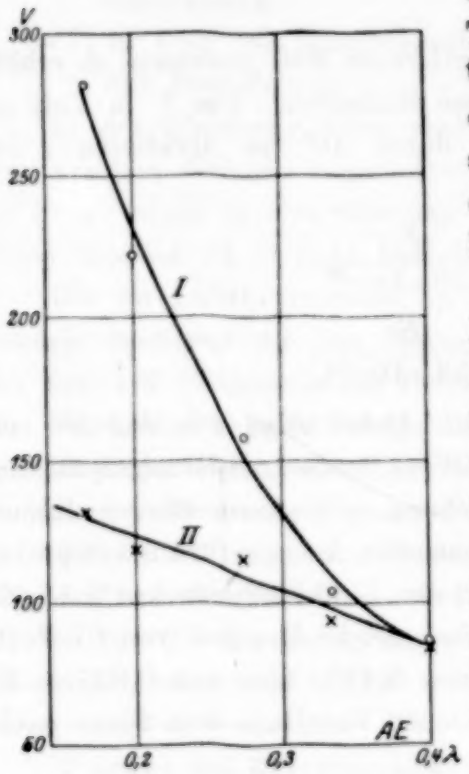


Fig. 2.

Aus den experimentell gefundenen Daten läßt sich auch die Zahl der in 1 ccm Luft erzeugten Ionenpaare berechnen, wenn die ionisierende Strahlung die Intensität 1 Erg besitzt. Tabelle 4 und die zweite Kurve zeigen das starke Ansteigen der Ionisation mit zunehmender Wellenlänge. Da diese Werte von der Unsicherheit der Absorptionskoeffizienten frei sind, so können sie direkt für die Umrechnung von Ionisationsmessungen in Energiewerte benutzt werden.

Fig. 2 stellt zwei Kurven dar, von denen die eine die Ionisationsenergien in Volt zeigt, wenn man die Luftabsorption nach der oben beschriebenen Methode I bestimmt, die andere dasselbe, wenn man nach der Methode II rechnet. Man sieht, daß die Abhängigkeit in beiden Fällen eine ganz verschiedene ist. Wir möchten nach dem oben Gesagten die Kurve I für die richtigere halten. Dann wäre in dem untersuchten Bezirk die Wellenlängenabhängigkeit eine exponentielle, wie in der früheren Veröffentlichung mitgeteilt wurde. Im anderen Falle wäre die Zunahme des Energieverbrauchs mit abnehmender Wellenlänge viel geringer und verlief einigermaßen linear [1]).

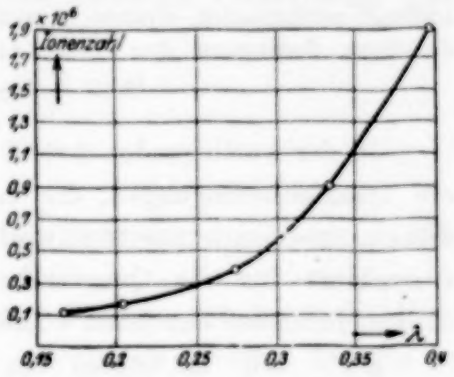


Fig. 3.

Die Fig. 3 zeigt die Abhängigkeit der in einem Kubikzentimeter Luft gebildeten Ionenzahl von der Wellenlänge der auffallenden Röntgenstrahlung pro Erg der Strahlenintensität. Diese Zahlen sind von der Unsicherheit der Absorptionsbestimmung frei.

Die vorliegende Arbeit wurde im Röntgenforschungsinstitut der Universität Bonn ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. L. Grebe für die Anregung zu dieser Arbeit und für seine Unterstützungen bei der Ausführung meinen ehrerbietigsten Dank auszusprechen. Dann danke ich den Herren Leven, Roos und Janser für ihre Hilfsbereitschaft beim Experimentieren und auch den Institutsmechanikern.

Bonn, den 20. Dezember 1924.

---

[1]) Anm. bei der Korrektur. Durch die verschiedene Art der Berechnung des Absorptionskoeffizienten erklärt sich auch z. T. die große Diskrepanz, die Glocker und Berthold (ZS. f. Phys. **31**, 263, 1925, und Ann. d. Phys. **76**, 430, 1925) zwischen den Messungen von Bouwers (Diss. Utrecht 1924) und unseren Messungen finden. Glocker und Berthold berechnen die Luftabsorption aus der Küstnerschen Formel, so daß in der Figur, die den Vergleich zwischen unseren Messungen und denen von Bouwers geben soll, nicht die obige Exponentialkurve I, sondern die Gerade II einzusetzen wäre. Dann aber ist die Abweichung wesentlich kleiner.
Grebe.

# Über die Quantenbedingungen.

Von **G. Wataghin** in Turin.

(Eingegangen am 6. April 1925.)

Es wird gezeigt, daß man die stationären Zustände einer allgemeinen Klasse von bedingt-periodischen Systemen mittels einer einzigen Bedingung festlegen kann, da diese Bedingung den Sommerfeldschen Zustandsbedingungen: $I_k = n_k h$ $(k = 1, 2, \ldots u)$ äquivalent ist.

In der vorliegenden Arbeit versuchen wir einige Betrachtungen über die Quantenbedingungen, die zur Festlegung der stationären Zustände dienen, auseinanderzusetzen, weil diese Betrachtungen trotz ihres abstrakten Charakters für die Quantentheorie der bedingt-periodischen Systeme einiges Interesse darbieten können.

§ 1. Wir betrachten ein bedingt-periodisches System, das aus Teilchen besteht, zwischen denen nur Coulombsche Kräfte wirken. Für ein solches System gilt das bekannte Theorem [1]):

$$\overline{E_{\text{kin}}} = -\tfrac{1}{2}\,\overline{E_{\text{pot}}}, \tag{1}$$

wo das Überstreichen die zeitliche Mittelwertbildung bedeutet. Ist also

$$W = E_{\text{kin}} + E_{\text{pot}}$$

die totale Energie des Systems, so hat man:

$$E_{\text{pot}} = 2\,W.$$

Wir wollen zuerst voraussetzen, daß das System in gewissen kanonischen Veränderlichen $q_k$, $p_k$ eine Separation gestattet. Die kinetische Energie ist in dem betrachteten Falle eine homogene Funktion zweiten Grades von $q_k$.

Bilden wir den zeitlichen Mittelwert von $E_{\text{pot}}$ über eine Zeitdauer $T$, welche gegen die mittleren Perioden des Systems groß ist, so ist:

$$\overline{E_{\text{pot}}}_{\text{für } T=\infty} = -\frac{1}{T}\int_0^T 2\,E_{\text{kin}}\,dt = -\frac{1}{T}\int_0^T \sum_k \frac{\partial E_{\text{kin}}}{\partial \dot{q}_k}\,\dot{q}_k\,dt$$

$$= -\frac{1}{T}\int_0^T \sum_k p_k \dot{q}_k\,dt = -\frac{1}{T}\sum_k \int_0^T p_k\,dq_k = -\frac{1}{T}\sum_k N_k I_k, \tag{2}$$

wo die Phasenintegrale $I_k$, wie gewöhnlich, durch:

$$I_k = \oint p_k\,dq_k$$

[1]) S. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 3. Aufl., S. 665.

definiert sind, und $N_k$ die Zahl von vollständigen Oszillationen ist, die die Veränderliche $q_k$ in der Zeit $T$ zwischen den zugehörigen Librationsgrenzen ausführt. Wir können auch $T$ in solcher Weise wählen, daß die Gestalt des Systems nach der Zeit $T$ sich von der anfänglichen nur sehr wenig unterscheidet; dann wären alle $N_k$ annähernd ganzzahlig; dies ist aber unwesentlich, wenn man zum Limes $T = \infty$ übergeht.

Für die mittleren Frequenzen $\nu_k$ (und mittleren Perioden $\tau_k$) gilt definitionsgemäß:

$$\nu_k = \frac{1}{\tau_k} = \lim_{T \to \infty} \frac{N_k}{T}.$$

Folglich ergibt sich aus (2)

$$\overline{E_{\text{pot}}} = 2\,W = -\sum_k \nu_k I_k. \tag{3}$$

§ 2. Betrachtet man ein allgemeineres System, das durch die Uniformisierungsvariablen im Sinne Bohrs beschrieben werden kann[1]), so sind bekanntlich die Zustandsgrößen $I_1, I_2, \ldots I_n$ in der Weise definiert, daß die Wirkungsfunktion:

$$S = \int_0^T \sum p_k \dot{q}_k \, dt \tag{4}$$

(die von der Wahl der Koordinaten unabhängig ist) sich von der „uniformisierten" Wirkungsgröße:

$$\int_0^T \sum I_k \, d\,W_k = T \cdot \sum \nu_k I_k$$

für jede Bewegung des Systems nur um zeitlich periodische Glieder unterscheidet (die Integrale sind auf eine beliebige mechanische Bewegung zu erstrecken).

Bilden wir das Verhältnis:

$$\frac{S}{T} = \frac{T \cdot \sum \nu_k I_k + \text{periodische Glieder}}{T}$$

und gehen zum lim $T = \infty$ über, so erhalten wir:

$$\lim \frac{S}{T} = \sum \nu_k I_k, \tag{5}$$

da, wie leicht ersichtlich, die periodischen Glieder immer endlich bleiben.

[1]) N. Bohr, ZS. f. Phys. **13**, 121, 1923.

Weil aber aus (2) und (4) folgt:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = -\lim_{T=\infty} \frac{S}{T}, \tag{5'}$$

so ergibt sich aus (5) und (5') wieder die Gleichung (3).

Da bekanntlich:

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial I_k},$$

wo $W$ als Funktion von $I_k$ allein dargestellt ist, so kann man der Gleichung (3) auch folgende Gestalt geben:

$$\sum \frac{\partial W}{\partial I_k} I_k = -2\,W. \tag{6}$$

Also im Falle von rein Coulombschen Kräften ist die Energie $W$ eine homogene Funktion von $I_k$ vom Grade $-2$.

Dieser Satz ist ersichtlich nicht anwendbar, wenn Kräfte anderer Natur vorkommen, wie z. B. beim Deslandresschen Term (starre Verbindung). Für die nicht relativistisch behandelten wasserstoffähnlichen Atome und für die $n$ Körpersysteme, die die obengenannten Periodizitätseigenschaften aufweisen, muß aber der Satz (6) gelten. Nun stoßen wir scheinbar auf folgende Schwierigkeiten: im Starkeffekt und für die Sommerfeldschen Zentralbahnen von wasserstoffunähnlichen Atomen gilt unser Satz (6) nicht.

Im Falle des Starkeffekts ist es wohl eine Folge des Annäherungsverfahrens, das zur Ermittlung des Energiewertes führt: die Serienentwicklung nach den Potenzen eines Parameters und die sukzessive angenäherte Ermittlung von $W$ können wohl die Homogenität von $W$ zerstören [1]).

Wir müssen also annehmen, daß eine strenge Behandlung des Problems zum Ausdruck von $W$, der den Satz (6) erfüllt, führen sollte.

Was die Sommerfeldsche Theorie der Ritzkorrektion anbelangt, so geht man in dieser Theorie von der Annahme aus, daß die potentielle Energie die Form hat [2]):

$$E_{\text{pot}} = -\frac{eE}{r} + \frac{e^2}{r}\left[c_1\left(\frac{a}{r}\right)^2 + c_2\left(\frac{a}{r}\right)^3 + \cdots\right].$$

Also handelt es sich nicht mehr um rein Coulombsche Kräfte.

Man sieht aber, daß das Anwendungsgebiet der obigen Formeln recht eng ist, weil man nicht weiß, ob die wasserstoffunähnlichen Atome die oben genannten Periodizitätseigenschaften aufweisen.

---

[1]) Vgl. Sommerfeld, a. a. O., Zusatz 11.

[2]) Sommerfeld, a. a. O., Zusatz 13.

§ 3. Führt man die Zustandsbedingungen:

$$I_k = n_k h, \quad k = 1, 2, \ldots u \tag{7}$$

in die Gleichung (3) ein, so folgt:

$$\overline{E_{\text{pot}}} = 2\,W = -\sum_k n_k (h\,\nu_k). \tag{8}$$

Die analoge Beziehung für rein periodische Bahnen findet man schon bei Sommerfeld[1]).

Wir zeigen jetzt, daß unsere Gleichungen (3) und (8) adiabatisch invariant sind (d. h. gelten diese Gleichungen für ein Wertesystem von variablen Parametern $a_i$ der adiabatischen Transformation, so gelten sie auch für alle anderen).

Daraus folgern wir: Faßt man die Beziehung (8) als eine Quantenbedingung, d. h. fordert man, daß die mittlere potentielle oder doppelte totale Energie gleich der Summe von ganzen Vielfachen von $h\,\nu_k$ ($\nu_k$ = Hauptfrequenzen) sein soll, so ist diese einzige Forderung, unter gewissen Umständen, den $u$ Quantenbedingungen (7) äquivalent.

Wir beginnen mit dem Beweis der Invarianz von (3) gegenüber einer beliebigen adiabatischen Transformation.

Zu diesem Zwecke legen wir ein gewisses kanonisches Variablensystem $q_k$, $p_k$ zugrunde, und führen die Winkelvariablen $W_k$, $I_k$ ein. Ferner schreiben wir für das adiabatisch transformierte System (d. h. für variable Werte der Parameter $a_1 a_2 \ldots$) die Hamiltonschen Gleichungen in diesen Veränderlichen hin. Da die Energiefunktion $W$ und die Wirkungsfunktion $S$ die variablen Parameter $a_1 a_2 \ldots$ enthalten, so hängen sie jetzt vermittelst $a_i$ von der Zeit ab. Daher ist die neue Hamiltonsche Funktion gleich[2]):

$$H = W + \frac{\partial S^*}{\partial t},$$

wo $S^*$ die modifizierte Wirkungsfunktion ist:

$$S^* = S - \sum I_k W_k$$

und die uns interessierenden kanonischen Gleichungen schreiben sich:

$$\frac{d W_k}{dt} = \nu_k = \frac{\partial H}{\partial I_k} = \frac{\partial W}{\partial I_k} + \frac{\partial}{\partial I_k}\left(\frac{\partial S^*}{\partial t}\right). \tag{9}$$

---

[1]) Sitzungsber. Münchener Akad. 1915.

[2]) Sommerfeld, a. a. O., Zusatz 4, S. 663, und Zusatz 12, S. 719.

Da $S^*$, ebenso wie $S$, von $t$ nur mittels $a_i$ abhängig ist [1]), so hat man:

$$\frac{\partial S^*}{\partial t} = \sum_i \dot{a}_i \frac{\partial S^*}{\partial a_i}.$$

Wegen der Bedingung der unsystematischen Änderung von $a_i$ können wir die $\dot{a}_i$ als konstant betrachten. Die Gleichung (9) schreibt sich dann folgendermaßen:

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial I_k} + \sum_i \dot{a}_i \frac{\partial^2 S^*}{\partial a_i \partial I_k}. \tag{10}$$

Im $\lim \dot{a}_i = 0$, d. h. für eine unendlich langsame Transformation, verschwinden die letzten Glieder in (10), da die $\frac{\partial^2 S^*}{\partial a_i \partial I_k}$ endlich sind.

Folglich hat man auch für das transformierte System:

$$\nu_k = \frac{\partial W}{\partial I_k}. \tag{11}$$

Für jedes festgehaltene Wertesystem von $a_i$ sind die $\nu_k$ konstant und $W_k$, $I_k$ wirkliche Winkelvariable.

Man berücksichtige doch, daß die $\nu_k$ im Gegensatz zu $I_k$ keine adiabatische Invarianz aufweisen. Dies kann man leicht zeigen, wenn man das Verfahren von Burgers für den Beweis der adiabatischen Invarianz von $I_k$ [2]) für die $\nu_k$ wiederholt. Man erhält aus (11):

$$\int_0^T \frac{d\nu_k}{dt}\, dt = \int_0^T \nu_k = \sum_i \dot{a}_i \int_0^T \frac{\partial^2 W}{\partial I_k \partial a_i}\, dt$$

und da die Integrale rechts von der Größenordnung von $T$ sind, so verschwinden im allgemeinen die Ausdrücke:

$$\dot{a}_i \int_0^T \frac{\partial^2 W}{\partial I_k \partial a_i}\, dt$$

nicht, auch wenn im $\lim \dot{a}_i = 0$ und $T = \infty$ ist ($\dot{a}_i T$ als totale Änderung von $a_i$ ist endlich).

Folglich kann die totale Änderung von $\nu_k$ von Null verschieden sein. Nun aber kann die Eigenschaft der Energiefunktion $W$, daß sie homogene Funktion von $I_k$ vom Grade $-2$ ist, durch eine adiabatische Transformation nicht modifiziert werden. In der Tat, nach (6) können wir $W$ folgendermaßen darstellen:

$$W = I_1^{-2} \cdot F\left(\frac{I_2}{I_1}, \frac{I_3}{I_1}, \ldots \frac{I_n}{I_1}\right).$$

[1]) Sommerfeld, a. a. O., S. 686 u. 720.

[2]) Diss. Leiden 1919, S. 242; vgl. Sommerfeld, a. a. O., S. 719.

Ferner sind alle $I_k$ invariant und während der Transformation ändern sich nur die Koeffizienten in $F$, die die Form der Abhängigkeit nicht zu ändern vermögen.

Folglich gilt die Gleichung (6) auch für das transformierte System. Aus (6) und (11) ergibt sich noch einmal die Beziehung (3), die also adiabatisch invariant ist. Diese Invarianz ist eine Verallgemeinerung des von Boltzmann betrachteten Falles rein periodischer Systeme, für welche $I = \frac{2\,E_{\text{kin}}}{\nu} = \frac{2\,W}{\nu}$ invariant ist.

Da alle $I_k$ auch adiabatisch invariant sind und da die (während der Bewegung konstanten) Werte von $I_k$ als Anfangs- oder Integrationskonstanten betrachtet werden können, so ist auch die Gleichung (8), die aus (3) durch die Substitution von (7) hervorgeht, adiabatisch invariant. (Es ergibt sich nämlich, daß die Beziehung: $2\,W = -\sum c_k \nu_k$, wo die $c_k$ beliebige Konstanten sind, invariant ist.)

Wir wollen voraussetzen: die variablen Parameter $a_i$ des Systems können so gewählt sein, daß man durch eine geeignete adiabatische Transformation dieser Parameter zu $u$ Wertesystemen von $\nu_k$ ($u$ ist die Anzahl der Zustandsgrößen $I_k$): $\nu_k' \nu_k'' \ldots \nu_k^{(u)} (k = 1, 2, \ldots u)$ gelangen kann derart, daß:

$$\begin{vmatrix} \nu_1' & \nu_2' & \ldots \nu_u' \\ \nu_1'' & \nu_2'' & \ldots \nu_u'' \\ \cdot & \cdot & \cdot \\ \nu_1^{(u)} & \nu_2^{(u)} & \ldots \nu_u^{(u)} \end{vmatrix} \neq 0. \tag{12}$$

Dies wird immer der Fall sein, wenn es $u$ Parameter $a_1 a_2 \ldots a_u$ gibt, die die Bedingung:

$$\frac{\partial (\nu_1 \nu_2 \ldots \nu_u)}{\partial (a_1 a_2 \ldots a_u)} \neq 0 \tag{13}$$

erfüllen.

Ist diese Annahme (12) erfüllt, so können wir die stationären Zustände des Systems mittels der einzigen Bedingung (8) festlegen. In der Tat erhält man aus (8) und (3):

$$\sum (n_k h - I_k) \nu_k = 0 \tag{14}$$

und diese Gleichung ist adiabatisch invariant, weil (8) und (3) invariant sind. Auf Grund der obigen Annahme gelangt man zu einem System von $u$ linearen und homogenen Gleichungen für die Ausdrücke: $(n_k h - I_k)$, deren Determinante (12) von Null verschieden ist. Folglich sind sie alle Null:

$$n_k h - I_k = 0, \quad k = 1, 2, \ldots u.$$

Die Bedingung (8) ist also den $u$ Zustandsbedingungen (7) äquivalent, was zu beweisen war.

Die Gültigkeit unserer Annahme (12) für alle Atomsysteme kann Bedenken begegnen. Doch scheint uns, daß diese Annahme das Anwendungsgebiet der Quantenbedingung (8) nicht viel einschränkt.

Zusammenfassend können wir sagen: Ist es möglich, für ein mehrfach periodisches Atomsystem die Parameter einer beliebigen adiabatischen Transformation so zu wählen, daß die Annahme (12) erfüllt ist, so kann die Festlegung der stationären Zustände mittels einer einzigen Bedingung (8) erhalten sein, die dem ursprünglichen Planckschen Satze $W = n \cdot h\nu$ und der Bohrschen Frequenzbedingung:

$$E_1 - E_2 = h\nu \tag{15}$$

ähnlich gebaut ist. Eine Verwandtschaft zwischen der Frequenzbedingung und den Zustandsbedingungen ist wohl zu erwarten. Es scheint uns die Vermutung nahe zu liegen, daß die äußere Analogie in der Form zwischen (8) und (15) ihren tieferen Grund in einem gemeinsamen Ursprung der beiden Bedingungen hat.

Turin, R. Scuola di Ingegneria, Laboratorio di Fisica, März 1925.

# Über die Abhängigkeit des Koeffizienten der diffusen Reflexion vom Einfallswinkel des Lichtes.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 1. April 1925.)

**In der folgenden Arbeit wird die Abhängigkeit des Koeffizienten der diffusen Lichtreflexion von dem Einfallswinkel des Lichtes untersucht. Dabei läßt sich experimentell und theoretisch ein Zusammenhang zwischen der Absorptionsfähigkeit des diffus reflektierenden Körpers, seinem Reflexionsvermögen und dem Einfallswinkel des Lichtes feststellen.**

Theoretischer Teil. Unter dem Koeffizienten der diffusen Reflexion [1]) verstehen wir das Verhältnis des von einem Körper diffus reflektierten Lichtstromes zum Lichtstrom, welcher auf diesen Körper fällt. Der genannte Koeffizient wurde für verschiedene Körper mehrmals gemessen [2]). Dabei wurde die zu untersuchende Oberfläche durch diffuses oder senkrecht einfallendes Licht beleuchtet und häufig angenommen, daß das Reflexionsvermögen eines Körpers von dem Einfallswinkel des Lichtes unabhängig ist. Doch wie die folgenden Betrachtungen zeigen, ist dieses nicht immer der Fall.

In einer anderen Arbeit [3]) habe ich gezeigt, daß das diffus reflektierte Licht aus zwei Teilen besteht. Nämlich aus dem Lichte, welches von der Oberfläche des Körpers reflektiert wird und aus von dem Innern des Körpers zerstreutem Lichte. Die Intensität $J_r'$ des oberflächenreflektierten Lichtes, welches unter einem Winkel $r$ (von der Normalen) in der Fläche der Normalen und der Richtung des einfallenden Lichtes reflektiert wird, kann mittels der folgenden Formel berechnet werden [4]):

$$J_r' = a\,\frac{1}{2}\left[\frac{\sin^2(i'-d)}{\sin^2(i'+d)} + \frac{\operatorname{tg}^2(i'-d)}{\operatorname{tg}^2(i'+d)}\right] = a\,\frac{1}{2}\,F(i', d). \qquad (1)$$

wo

$$i' = \frac{i+r}{2}, \quad d = \arcsin\frac{\sin i'}{n}$$

und $a$ eine Konstante bedeutet. Dabei ist $i$ der Einfallswinkel des Lichtes und $n$ der Brechungsexponent des reflektierenden Körpers.

---

[1]) Oder „Reflexionsvermögen".

[2]) Siehe z. B. F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922, wo auch die Literatur über diese Frage angezeigt ist.

[3]) ZS. f. Phys. **30**, 66, 1924.

[4]) Das einfallende Licht wird unpolarisiert angenommen.

Wenden wir uns jetzt der Fig. 1 zu. Bezeichnen wir durch $T_1T_2T_4T_3$ die Oberfläche des reflektierenden Körpers und durch $NO$ die Normale zu dieser Fläche. Das Licht fällt auf $T_1T_2T_4T_3$ in der Fläche $NOM$, welche normal zu $T_1T_2T_4T_3$ ist. Also können die Intensitäten aller reflektierten Lichtstrahlen, deren Richtung in der Fläche $NOM$ liegt, mittels der Formel (1) berechnet werden. Konstruieren wir jetzt noch die Flächen $T_1P_1P_2T_2$ und $T_1Q_1Q_2T_2$, die normal zu $NOM$ sind und den Winkel $r$ bzw. $r+dr$ mit $NO$ bilden. Man kann annähernd annehmen, daß der Lichtstrom, welcher nach allen Seiten in dem Raumwinkel $dr$ (durch die Flächen $T_1P_1P_2T_2$ und $T_1Q_1Q_2T_2$ gebildet) zerstreut wird, der Intensität des in der Richtung $OR$ reflektierten Lichtes proportional ist. Dann wird dieser Lichtstrom gleich

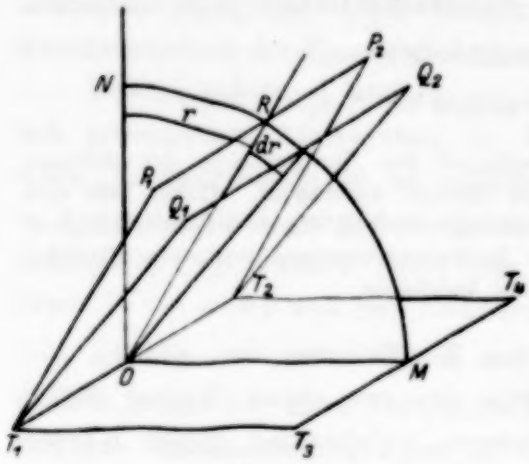


Fig. 1.

$$\alpha J'_r\, dr$$

sein, wo $\alpha$ eine entsprechende Konstante bedeutet. Für den gesamten nach allen Richtungen reflektierten Lichtstrom $\Phi'_i$ erhalten wir dann den folgenden Ausdruck:

$$\Phi'_i = \alpha \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} J'_r\, dr, \tag{2}$$

also nach Formel (1):

$$\Phi'_i = \tfrac{1}{2}\alpha a \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} F(i', d)\, dr = \beta L_i, \tag{3}$$

wo

$$\beta = \alpha a.$$

Bezeichnen wir durch $\Phi_0$ den einfallenden Lichtstrom, dann wird der Lichtstrom:

$$\Phi_0 - \Phi'_i$$

in den Körper eindringen. Von diesem Lichtstrom wird ein Bruchteil $\varrho$ wieder zurückgestrahlt. Bezeichnen wir durch $\Phi''_i$ den Lichtstrom, welcher aus dem Körper gestrahlt wird, so finden wir, daß:

$$\Phi''_i = (\Phi_0 - \Phi'_i)\,\varrho. \tag{4}$$

Der gesamte von dem betrachteten Körper zurückgeworfene Lichtstrom muß dann gleich

$$\Phi_i' + \Phi_i'' = \Phi_i \tag{5}$$

sein.

Aus den Formeln (1), (2), (3), (4) und (5) folgt, daß $\Phi_i$ bei verschiedenen Einfallswinkeln $i$ verschiedene Werte haben kann. Demnach muß der Koeffizient der diffusen Reflexion:

$$R_i = \frac{\Phi_i}{\Phi_0} \tag{6}$$

sich mit änderndem $i$ auch verändern. Deshalb wird das Verhältnis $R_i/R_{i=0}$ nicht gleich Eins sein. ($R_{i=0}$ ist der Koeffizient der diffusen Reflexion für $i = 0$.) Aus dem Gesagten folgt, daß:

$$\frac{R_i}{R_{i=0}} = \frac{\Phi_i}{\Phi_{i=0}} = \frac{\Phi_i' + \Phi_i''}{\Phi_{i=0}' + \Phi_{i=0}''} = \frac{\beta L_i + (\Phi_0 - \beta L_i)\varrho}{\beta L_{i=0} + (\Phi_0 - \beta L_{i=0})\varrho}$$

$$= \frac{\beta(1-\varrho) L_i + \Phi_0 \varrho}{\beta(1-\varrho) L_{i=0} + \Phi_0 \varrho} = \frac{L_i + \dfrac{\Phi_0 \varrho}{\beta(1-\varrho)}}{L_{i=0} + \dfrac{\Phi_0 \varrho}{\beta(1-\varrho)}}.$$

Nehmen wir an, daß:

$$\Phi_0 = 1,$$

so erhalten wir:

$$\frac{R_i}{R_{i=0}} = \frac{L_i + \dfrac{\varrho}{\beta(1-\varrho)}}{L_{i=0} + \dfrac{\varrho}{\beta(1-\varrho)}},$$

oder

$$\frac{R_i}{R_{i=0}} = \frac{L_i + \mu}{L_{i=0} + \mu}, \tag{7}$$

wobei

$$\mu = \frac{\beta}{\beta(1-\varrho)}.$$

Wenn die Absorption eines Körpers klein ist, so muß in einem solchen Falle $\varrho$ groß, nahe Eins sein. Deshalb wird auch die Größe von $\mu$ bedeutend sein[1]). Da aber die Werte von $L_i$ und $L_{i=0}$ in den

[1]) Wie eine einfache Betrachtung zeigt, ist $\beta = \alpha a < 1$, denn: $\alpha < 1$ und $a < 1$, wenn $\Phi_0 = 1$.

meisten Fällen klein [1]) sind, so können sie vernachlässigt werden. Dann erhalten wir:

$$\frac{R_i}{R_{i=0}} = \frac{\mu}{\mu} = 1.$$

Also, im Falle kleiner Absorption muß der Koeffizient der diffusen Reflexion annähernd unabhängig von der Einfallsrichtung des Lichtes sein. Falls aber die Absorption groß ist, so wird das Reflexionsvermögen eine Funktion des Einfallswinkels $i$ sein, und zwar, da $L_i$ beim Anwachsen von $i$ sich vergrößert, so muß auch der Formel (7) gemäß $R_i$ wachsen.

Experimenteller Teil. Um die Ergebnisse der vorgeführten theoretischen Betrachtungen durch Beobachtungen zu prüfen, wurde folgendermaßen verfahren.

Ein kleines Kugelphotometer von 6,5 cm Durchmesser war vor dem Spalt eines König-Martensschen Spektrophotometers aufgestellt (Fig. 2). In der Mitte des Kugelphotometers konnte man das zu untersuchende

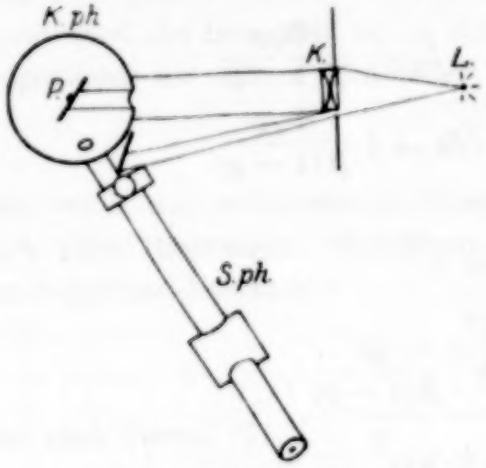



Fig. 2.
$L.$ = Lichtquelle, $K.$ = Kondensator,
$K.ph$ = Kugelphotometer,
$S.ph$ = Spektrometer, $P.$ = Präparat.

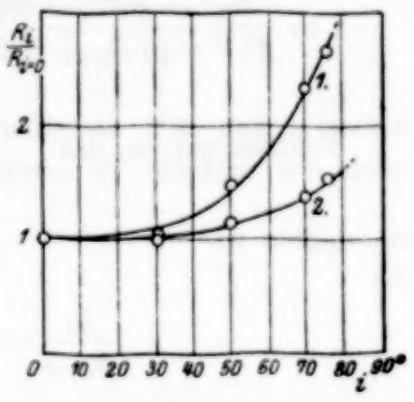



Fig. 3.
1. Schwarzes Papier, $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$,
2. Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt, $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$.

Präparat auf ein drehbares Metallplättchen elliptischer Form (3,2 . 1 cm) befestigen. Das Präparat wurde durch ein Loch in der Kugelwand von 0,7 cm Durchmesser mit einem parallelen Lichtbündel beleuchtet; das Lichtbündel wurde von einer Gleichstrombogenlampe mittels eines Kondensors erzeugt. Ein anderes Loch in der Kugel diente dazu, um mittels des Spektrophotometers einen Teil der inneren Kugelwand, welche nicht

[1]) Die Größe von $L_i = \frac{1}{2}\int F(i, d)\,dr$ wurde von mir graphisch ermittelt mit einer Genauigkeit bis 1 Proz. Für Papier ist z. B. $L_{i=0} = 0{,}05$.

direkt vom zerstreuten Lichte beleuchtet war, zu beobachten. Der andere Spalt des Spektrophotometers wurde auf eine mattschwarze Platte gerichtet, die direkt vom Lichtbogen beleuchtet war. Das Präparat konnte so gedreht werden, daß $i$ sich von 0 bis 76° ändern konnte. Die verhältnismäßig großen Präparate und zwei Löcher in der Kugelwand mußten ähnlich wie ein Fremdkörper im Kugelphotometer wirken[1]). Deshalb mußten die Konstanten des Kugelphotometers eine Abhängigkeit von der Absorption des Präparates aufweisen, was die beschriebene Apparatur zur Messung der absoluten Größe von $R_i$ untauglich macht. Dagegen konnte das Verhältnis $R_i/R_{i=0}$ leicht ermittelt werden[2]).

Ist die Ablesung an dem Nicol des Spektrophotometers bei $i = 0$ $\varphi_0$ und bei einem anderen $i$ gleich $\varphi$, so erhalten wir:

$$\frac{R_i}{R_{i=0}} = \frac{\mathrm{tg}^2\varphi}{\mathrm{tg}^2\varphi_0}. \tag{8}$$

Die folgende Tabelle 1 gibt uns die Werte von $R_i/R_{i=0}$ für einige Körper mit kleiner Absorption. Wie es auch zu erwarten war, sind diese Werte kaum von Eins verschieden.

Tabelle 1.

| $i =$ | 0 | 30 | 50 | 70° |
|---|---|---|---|---|
| Magnesia usta $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$, $n = 1{,}74$ | 1,00 | 1,01 | 0,99 | 0,98 |
| Alexandritpapier $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$, $n = 1{,}56$ | 1,00 | 0,99 | 0,97 | 1,01 |
| Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt $\lambda = 600\,\mathrm{m}\mu$, $n = 1{,}56$ | 1,00 | 1,01 | 0,99 | 1,03 |

Die angeführten Werte sind ein Mittel aus drei bis acht Messungen.

Wenn aber die Absorption groß ist, so erhält man schon für $R_i/R_{i=0}$ keinen konstanten Wert, wie es die Tabelle 2 zeigt. Die berechneten Größen von $R_i/R_{i=0}$ sind aus Formel (7) erhalten.

Da der Beobachtungsfehler etwa 5 Proz. ist, kann man die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Zahlen als befriedigend annehmen. Die negative Bedeutung von $\mu$ für schwarzes Papier kann

[1]) Richard Ulbricht, Das Kugelphotometer, S. 22 f. München 1920.

[2]) Die Löcher in der Kugelwand konnten in diesem Falle keinen großen Fehler verursachen, denn wie bekannt, hat sich ein Kugelbeleuchtungsmesser der Firma Schmidt & Haensch mit verhältnismäßig großen Löchern in der Wand seit Jahren gut bewährt. Vgl. R. Ulbricht, l. c.

Tabelle 2 (Fig. 3).

| | $i$ | 0 | 30 | 50 | 70 | 76° |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Alexandritpapier mit Rhodamin gefärbt $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$ [1], $\mu = 0{,}05$ | beob. | 1,00 | 1,00 | 1,14 | 1,38 | 1,54 |
| | ber. | 1,00 | 1,03 | 1,13 | 1,38 | 1,52 |
| Schwarzes Papier $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$, $\mu = -0{,}02$ | beob. | 1,00 | 1,06 | 1,47 | 2,34 | 2,67 |
| | ber. | 1,00 | 1,12 | 1,44 | 2,29 | 2,74 |
| Ruß $\lambda = 540\,\mathrm{m}\mu$, $n = 1{,}2$ [2] $\mu = 0{,}006$ | beob. | 1,00 | 1,09 | 1,48 | — | — |
| | ber. | 1,00 | 1,07 | 1,48 | — | — |

dadurch erklärt werden, daß ein Teil des reflektierten Lichtes durch die nebenliegenden Elemente der Oberfläche wieder absorbiert wird [3], was eine Änderung von $L_i$ auf $-\mu$ verursacht.

## Zusammenfassung.

Alles Gesagte erlaubt uns, folgende Schlüsse zu ziehen:

1. Für Körper mit kleinem Absorptionsvermögen kann der Koeffizient der diffusen Reflexion für alle Einfallswinkel des Lichtes als konstant angenommen werden.

2. Für Körper mit großer Absorption vergrößert sich der Koeffizient der diffusen Reflexion beim Wachsen des Einfallswinkels.

3. Es können Formeln abgeleitet werden, die den relativen Wert des Koeffizienten der diffusen Reflexion in diesem Falle als Funktion des Einfallswinkels berechnen lassen.

Moskau, Plechanoff-Institut für Volkswirtschaft, 22. März 1925.

[1] Nahe dem Absorptionsmaximum von Rhodamin.
[2] G. P. Woronkoff und G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **30**, 139, 1924.
[3] Vgl. G. I. Pokrowski, ebenda, S. 66.

# Chemilumineszenz und heteropolare Bindung.

Von **A. Petrikaln** in Riga.

Mit vier Abbildungen. (Eingegangen am 17. April 1925.)

**Die Wärmetönung der Zersetzungsreaktion des Jodids der Millonschen Base. — Die Auffindung der Resonanzlinie im Lumineszenzspektrum der oben genannten Reaktion. — Die wahrscheinliche Quantenbahn des Bindungselektrons zwischen Quecksilber- und Stickstoff-Atom im Jodid der Millonschen Base.**

1. In einer früheren Arbeit[1]) wurde die Lumineszenz des Jodids der Millonschen Base untersucht sowie die Wärmetönung seiner Zersetzungsreaktion berechnet. Ausgegangen wurde dabei von dem Nesslerschen Reaktionsschema: die nach den sichersten thermochemischen Daten berechnete Wärmetönung erwies sich als positiv.

Dieser Befund stimmt nicht mit den Versuchen von Weiser[2]) überein, der diese Zersetzungsreaktion als eine endotherme bezeichnet. Weiser arbeitet bei konstanter Temperatur, die höher ist als die Zersetzungstemperatur, und wirft eine kleine Menge des Jodids der Millonschen Base in den Reaktionsraum hinein, wobei er eine Temperaturerniedrigung von einigen Graden beobachtet. Die Methodik seiner Versuche ist nicht ganz überzeugend, weshalb die Untersuchungen wiederholt wurden, und zwar bei stetig steigender Temperatur.

Als Reaktionsraum diente ein kleines Probierröhrchen aus Quarz, das seiner ganzen Länge nach mit Nickelindraht umwickelt war; auf den Nickelindraht folgten einige Asbestschichten, und das Ganze befand sich in einem Becherglase mit trockenem Sande. Durch elektrische Heizung konnte die Temperatur im Innenraume beliebig schnell gesteigert werden. In das Probierröhrchen wurde ein Quecksilberthermometer aus Quarz (bis 500° C) hineingestellt, und das Gläschen oben mit einer Korkscheibe zugedeckt. Durch Schließen des Stromes stieg die Temperatur ganz stetig, wie die Kurve I in Fig. 1 zeigt.

Sobald aber vor Beginn der Erhitzung einige Gramm des Versuchsstoffes eingeführt wurden, erhielt die obenerwähnte stetige Kurve einen Knick, der sofort angibt, ob die Reaktion exotherm oder endotherm verläuft. Die Versuche zeigten nun, daß die Zersetzung des Jodids der Millonschen Base immer mit Wärmeverbrauch verknüpft ist.

---

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 292, 1924.

[2]) Journ. phys. chem. **21**, 37, 1921.

Die Form und die Ausdehnung des Knickes variieren recht stark, je nach der Schnelligkeit der Temperatursteigerung: je schneller sie erfolgt, desto ausgedehnter ist die Depression der Kurve, weil dann die Wärmezufuhr in der Zeiteinheit die Geschwindigkeit der Zersetzung übertrifft.

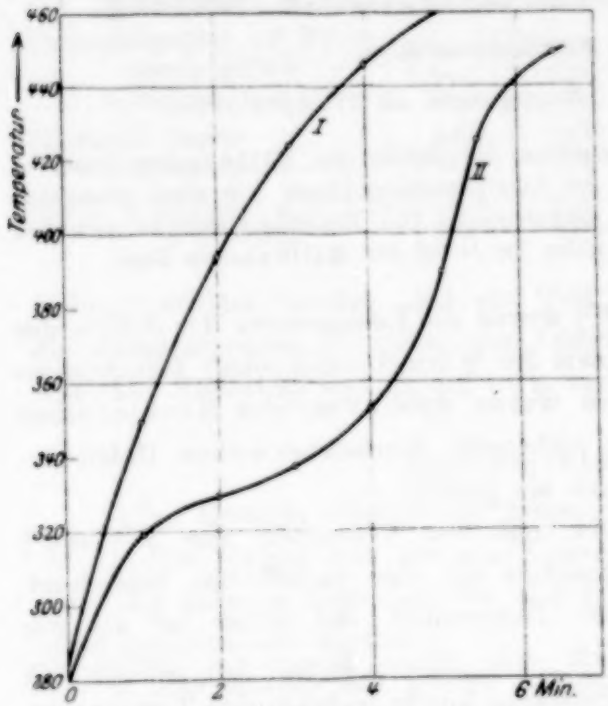



Fig. 1.

Die Kurve II in Fig. 1 sowie Fig. 2 und Fig. 3, sollen als Beispiele angeführt werden, um zu zeigen, was diese Methode zu leisten vermag.

Man ersieht aus den angeführten Kurven, daß das Temperaturgebiet der Zersetzung recht ausgedehnt ist. Die Form des Knickes der Kurve in Fig. 2 wurde nur ein einziges Mal erhalten, sonst ergaben sich immer die in Fig. 3 oder II (Fig. 1) dargestellten Formen.

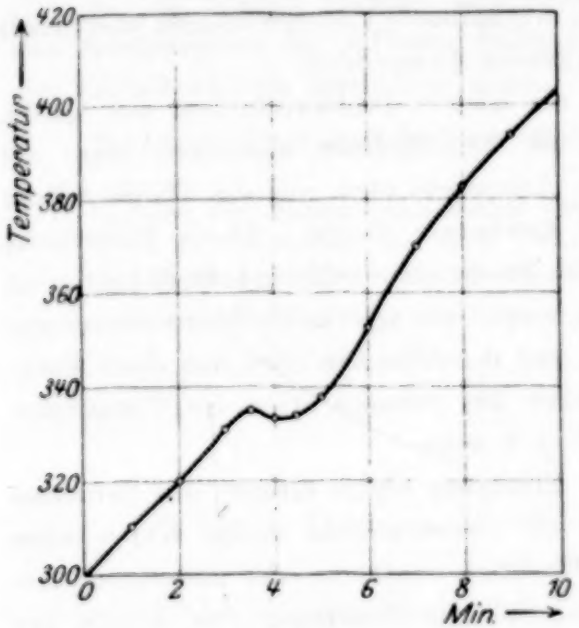



Fig. 2.

Wenn es nun zu erreichen wäre, daß, angefangen von der Zersetzungstemperatur, die Wärmequelle geradesoviel Energie nachliefern könnte, wie die Reaktion bis zum Ende der Zersetzung verbraucht, so würde die Temperaturkurve eine Gerade zur Zeitachse sein.

Um diese Bedingung einigermaßen einhalten zu können, wurde das Probierröhrchen in einem Luftbade erhitzt. Die kleine Wärmekapazität der Luft ist gerade für die Zersetzungsversuche günstig

Die Versuche ergaben Resultate, welche die obige Annahme bestätigten, wie es die Kurve in Fig. 4 zeigt. Die Zersetzungstemperatur liegt zwischen 324 und 328° C. Diese Versuche bestätigen also den Weiserschen Befund, daß die Reaktion endotherm ist, woraus man den Schluß ziehen kann, daß entweder die jetzige Auffassung der Bildungsreaktion falsch ist, oder daß der Versuchsstoff nicht einheitlich ist, sondern ein Gemisch von mehreren Verbindungen darstellt. Schon bei der Darstellung des Jodids, die in einer stark alkalischen Lösung vorgenommen werden muß, bemerkt man, daß die Farbe des Produktes stark von der Alkalinität abhängig ist. Je alkalischer die Lösung vor der Ammoniakzugabe ist, desto dunkler wird die Farbe des Salzes.

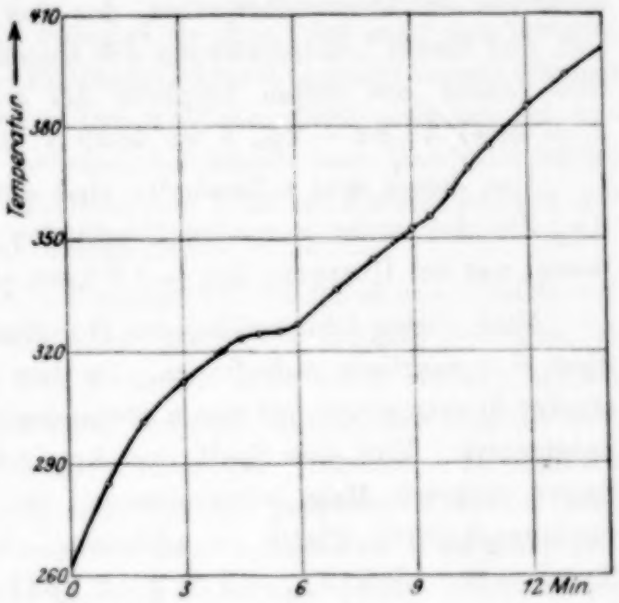


Fig. 3.

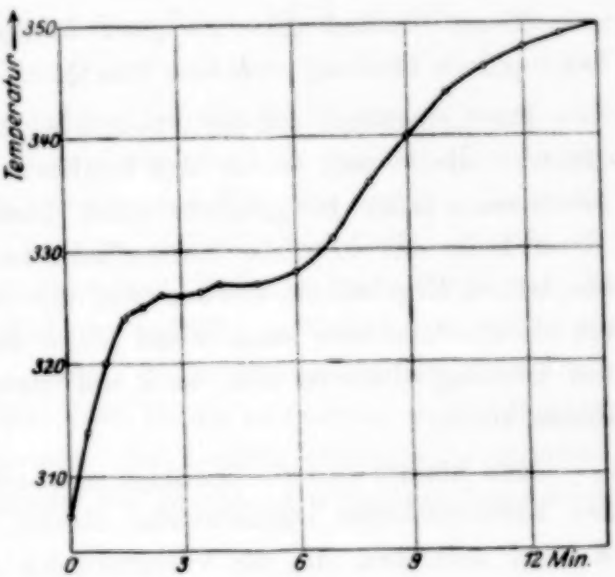


Fig. 4.

2. Obwohl eine allgemein angenommene Strukturformel des Jodids der Millonschen Base noch nicht aufgestellt worden ist, so läßt sich doch aus den bisher über diesen Stoff veröffentlichten Arbeiten[1]) mit Sicherheit schließen, daß direkt an das Stickstoffatom ein Quecksilberatom gebunden ist, welches bei der Zersetzung frei wird. Diese Abtrennung des Quecksilbers bietet uns vielleicht, wie wir weiter sehen werden, eine Möglichkeit, einen Blick in die Struktur der heteropolaren Bindung zu werfen.

[1]) Zusammenstellung der Arbeiten in Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chem. 5.

Das Lumineszenzspektrum der uns interessierenden Verbindung erwies sich als zusammengesetzt, und zwar aus zwei Spektren, dem Bandenspektrum des Quecksilberjodürs, das uns hier nicht weiter beschäftigen soll, und einem Linienspektrum des Quecksilberatoms, bestehend aus den drei Linien des ersten Tripletts der scharfen Nebenserie: $2s - 2p_0$, $\lambda = 4047$ Å; $2s - 2p_1$, $\lambda = 4359$ Å; $2s - 2p_2$, $\lambda = 5461$ Å[1]).

Von diesen drei $p$-Zuständen sind zwei metastabil, nämlich $2p_0$ und $2p_2$, die also unter normalen Umständen ihre Energie durch Stöße verlieren; nur der Übergang $2p_1 - 1S$ kann als Linienemission zutage treten.

Nach vielen fehlgeschlagenen Bemühungen gelang es mir schließlich, diese Resonanzlinie aufzufinden. Zu dem Zwecke wurde ein sehr lichtstarker Spektrograph mit einem Steinsalzprisma von 16 cm² freier Öffnung konstruiert. Vor dem Spalt des Apparates wurde die Zersetzung des Salzes mehrere Male vorgenommen, um die Lichtwirkungen auf der photographischen Platte zu addieren. Auf diesem Wege konnte die langgesuchte Linie $2p_1 - 1S$, $\lambda = 2537$ Å gefunden werden. Weitere Linien konnten dagegen nicht entdeckt werden.

Dieser Befund gibt zu ganz bestimmten Vorstellungen über die heteropolare Bindung zwischen dem Quecksilber- und Stickstoffatom Anlaß.

Das Leuchtelektron des Quecksilberatoms, das zugleich als Bindungselektron dient und durch das Kraftfeld des Stickstoffatoms auf einer bestimmten Bahn festgehalten wird, kann, falls es frei wird, nur von dieser Bahn aus zu seiner Normalbahn zurückkehren. Aus den spektroskopischen Ergebnissen ersehen wir, das diese Bindungsbahn nicht höher als die $2s$-Bahn sein kann, wenn nicht die Annahme gemacht wird, daß das Bindungselektron sich auch auf einer nichtquantisierten Bahn befinden könne.

Man könnte sich die Sachlage so vorstellen, daß bei der Erwärmung des Versuchsstoffes irgendwelche starke innere Veränderungen in der Molekel auftreten, die das Verschwinden des genannten Kraftfeldes des Stickstoffatoms veranlassen, welches seinerseits die Bindung zwischen Stickstoff- und Quecksilberatom bewirkt; das Bindungselektron des

[1]) Die Termbezeichnungen sind in dieser Arbeit geändert worden, nämlich im Sinne der Sommerfeldschen rationalen Bezeichnungen der inneren Quantenzahlen (Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl.), so daß der bekannten Resonanzlinie die Bezeichnung $2p_1 - 1S$ statt $2p_2 - 1S$ zukommt, und der tiefste Anfangsterm in der Reihe der $s$-Terme in Anologie zum Orthohelium mit $2s$ bezeichnet ist.

Quecksilberatoms wird frei und erzeugt die vier gefundenen Linien, indem es in seine Normalbahn zurückkehrt. Andere Linien können von der 2 *s*-Bahn nicht erzeugt werden.

Es scheint wohl das erste Beispiel zu sein, daß man aus spektroskopischen Daten die Bahn des Bindungselektrons zwischen zwei Atomen in einer Molekel festlegen kann. Die 2 *s*-Bahn dient also bei der Annahme der direkten Bindung zwischen Stickstoff- und Quecksilberatom in der Molekel des Jodids der Millonschen Base als Elektronenbahn der heteropolaren Bindung zwischen diesen beiden Atomen.

Die Energiedifferenz $2s - 1S$ macht 177 kcal/Mol aus. Sollte nun jede Molekel bei der Zersetzung nach demselben Schema zerfallen, so müßte die Wärmetönung, da die Reaktion endotherm verläuft, größer als 177 kcal sein. Hierbei muß noch bemerkt werden, daß sich die Zersetzung unter 350°C ohne Leuchterscheinungen vollzieht. Es ist auch möglich, daß nur eine geringe Anzahl von den gesamten Molekeln unter Leuchterscheinungen zerfällt, was mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit verknüpft ist, wogegen die anderen einen von diesen verschiedenen Zerfallmechanismus aufweisen. Die Fragen können zurzeit noch nicht beantwortet werden, denn quantitative Daten über die Wärmetönung liegen noch nicht vor.

3. Noch eine Erscheinung möge hier angeführt werden, wenn auch nur als Anregung zu weiteren Untersuchungen. Es handelt sich um den leuchtenden Saum, der die sich zersetzenden Teilchen umgibt. Beim Erhitzen des Versuchsstoffes im Vakuum auf 400 bis 450°C ist die Zersetzung so lebhaft, daß ein Schwarm von Teilchen umherfliegt, die alle von einem Lichtsaum umgeben sind, der auffällig an Elektronenentladungen in verdünnten Gasen erinnert. Dieser Saum scheint eine meßbare Dicke zu haben. Wäre es nun möglich, diese Dicke zu messen, so könnten wir auch zugleich die Abklingungsdauer der Leuchterscheinung abschätzen, denn die mittlere Geschwindigkeit der leuchtenden Zentren kann leicht berechnet werden.

## Zusammenfassung.

1. Der Weisersche Befund, daß nämlich die Zersetzung des Jodids der Millonschen Base eine endotherme Reaktion ist, wird experimentell bestätigt.

2. Es wird außer dem Bandenspektrum des Quecksilberjodürs und den drei Linien des ersten Tripletts der scharfen Nebenserie des Queck-

silberatoms: $2s - 2p_0$, $2s - 2p_1$ und $2s - 2p_2$, auch die Resonanzlinie $2p_1 - 1S$ photographisch aufgefunden.

3. Es werden die spektroskopischen Daten diskutiert, woraus gefolgert wird, daß sich das Bindungselektron zwischen Quecksilber- und Stickstoffatom auf der $2s$-Bahn befinden muß.

4. Als Anregung wird darauf hingewiesen, daß die sich zersetzenden Teilchen von einem leuchtenden Saum umgeben sind, der scheinbar von meßbarer Dicke ist; ein Umstand, der für die Berechnung der Abklingungsdauer wichtig sein könnte.

Riga, Photochemisches Laboratorium der Universität.

# Ein neues Vakuumthermoelement.

Von **W. J. H. Moll** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 3. April 1925.)

Es wird ein schnell anzeigendes und empfindliches Vakuumthermoelement beschrieben, das unter anderem zu direkten energetischen Messungen von Spektrallinien geeignet ist.

Man findet in der Literatur der letzten Jahre einige Beschreibungen von Thermoelementen im Vakuum für Spektralbeobachtungen und zur direkten Messung der Strahlung der Sterne. Die Konstruktion dieser Elemente ist im Grunde dieselbe, wie diejenige anderer Thermosäulen: es werden zwei dünne Drähte aus verschiedenem Metall zusammengelötet und auf der Lötstelle wird eine kleine Auffangplatte befestigt, oder die Lötstelle selbst wird dünn ausgeschlagen.

Die so konstruierten Elemente boten für das Erreichen und das Aufrechterhalten eines genügend hohen Vakuums eine gewisse Schwierigkeit, denn meistenteils hatten die verwendeten Metalle und auch das Lot einen so niedrigen Schmelzpunkt, daß die zur Erhaltung des Vakuums notwendige Erwärmung während des Pumpens nicht möglich war. Ihr Hauptnachteil bestand jedoch in folgendem: Vakuumthermoelemente dieser Konstruktion zeigen, wenn sie empfindlich sind, d. h. wenn die Wärmeableitung durch das Metall klein ist, notwendigerweise große Trägheit, d. h. sie brauchen eine beträchtliche Zeit, um ins Temperaturgleichgewicht zu kommen.

Andererseits bietet das Vakuum sehr große Vorteile. Nicht nur kann dadurch die Empfindlichkeit des Thermoelements erheblich gesteigert werden, sondern es sind auch alle Störungen, welche durch die Gegenwart der Luft entstehen, insbesondere die unregelmäßigen Temperaturschwankungen durch Konvektion, beseitigt.

In der vorliegenden Arbeit werden wir eine Konstruktion beschreiben, welche die Vorteile großer Empfindlichkeit und Störungsfreiheit mit Geschwindigkeit der Einstellung bei konstantem Vakuum vereinigt.

Die Einstellungsgeschwindigkeit eines Thermoelements (und eigentlich gilt diese Bemerkung für fast jeden Apparat) ist eine Größe, deren Bedeutung noch keine allgemeine Anerkennung gefunden hat. Es ist nicht nur das Arbeiten mit einem trägen Apparat zeitraubend, d. h. es werden in der verfügbaren Zeit weniger Messungen möglich sein, sondern

die Trägheit hat prinzipielle Nachteile, welche die zu erreichende Genauigkeit jeder einzelnen Messung wesentlich herabsetzen. Denn es verläuft keine Messung ohne Störungen; immer gibt es vorübergehende Schwankungen irgendwelcher Art. Solche Störungen kann man mit einem schnell arbeitenden Apparat aufdecken und in ihrer Eigenart unterscheiden, während sie sich bei einem trägen Apparat überlagern und deshalb in unbekanntem Maße das Resultat der Messung fälschen. Je größer also die Einstellungsgeschwindigkeit des Meßapparates, desto besser kann man Störungen, die sonst unbekannt geblieben wären, auffinden und ihre Ursache entdecken. In vielen Fällen kann man dann diese Ursache beseitigen; ist das nicht möglich, so kann man entweder das Meßresultat korrigieren oder die Messung verwerfen.

Um mit einem Thermoelement höchster Empfindlichkeit große Einstellungsgeschwindigkeit zu erreichen, muß die Wärmekapazität des empfindlichen Teiles möglichst klein sein. Nun ist aber bei der üblichen Konstruktion die Verwendung einer relativ großen Menge Lot, gerade an der empfindlichen Stelle, unvermeidlich; eine besondere Auffangplatte erhöht die Wärmekapazität dieser Stelle noch mehr. Diese große Wärmekapazität ist prinzipiell verwerflich.

Es war möglich, beide Nachteile durch Verwendung des sogenannten Thermobleches[1]) zu umgehen. Dies wird aus zwei Metallen hergestellt, z. B. aus Konstantan und Manganin, welche in der Form von einigen Millimetern dicken Platten mit Silber zusammengelötet werden. Wird nachher das überflüssige Silber abgefeilt, so bleibt nur eine sehr schmale Silberlinie sichtbar und die zwei Platten hängen nur mit einer dünnen Silberschicht senkrecht zur Metalloberfläche zusammen. Nun wird die zweiteilige Platte in die Richtung der Silbernaht ausgewalzt. Bei genügender Übung gelingt es, eine sehr geringe Dicke zu erreichen, ohne daß die Lötstelle zerreißt und die Silbernaht sich beträchtlich verbreitert. Bei den gebräuchlichen Thermosäulen[2]) genügte eine Dicke von etwa 6 $\mu$. Ein Vakuumelement aus Thermoblech dieser Dicke würde aber unbrauchbar träge sein (Einstellungsdauer bei einer Länge von 12 mm etwa 15 sec). Durch besondere Sorgfalt und mit großem Materialverlust gelang es uns aber, eine noch beträchtlich kleinere Dicke zu erreichen. Die Elemente, welche wir in der letzten Zeit gebraucht haben, sind aus Thermoblech von etwa 1 $\mu$ Dicke hergestellt.

---

[1]) W. J. H. Moll, Proc. Phys. Soc. London **35**, 257, 1923.

[2]) W. J. H. Moll, Proc. Phys. Soc. London **35**, 257, 1923, und Proc. Amsterdam **16**, 568, 1913.

Fig. 1 stellt ein Stückchen Thermoblech dar; $PQ$ ist die Silbernaht. Die Thermoelemente sind schmale Bändchen $AB$ aus diesem Blech senkrecht zur Naht $PQ$ geschnitten. Dergleichen lineare Elemente von einer Breite von etwa 0,1 mm werden für Spektralarbeiten verwendet (s. S. 578).

Für Messungen, bei denen eine Auffangplatte Vorteile hatte, haben wir Elemente von der Form $CD$ hergestellt (Fig. 1). Das wäre durch Schneiden wohl unmöglich; es gelang aber ohne weiteres mit Hilfe eines Ätzverfahrens. Dazu wurde der Teil $CD$ (Fig. 1) mit einem Kitte bedeckt und das umgebende Blech in Salpetersäure aufgelöst.

Die eine Seite des empfindlichen Teiles des Thermoelements wurde geschwärzt. Bekanntlich ist Ruß für Schwärzung im Vakuum ungeeignet,

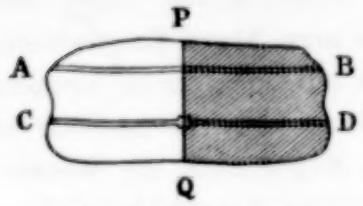



Fig. 1. Thermoblech.

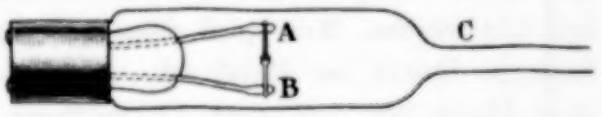



Fig. 2. Vakuum-Thermoelement.

weil seine Wärmeleitung ohne Luft zu klein ist. Wir gebrauchten auf den Rat von Dr. G. Holst eine wässerige kolloidale Kohlelösung (Aquadag).

Ein Element der einen oder der anderen Form kann nun statt der Glühspirale in eine kleine Glühlampenbirne montiert werden (Fig. 2).

Bei $A$ und $B$ wird das Element mit reinem Zinn angelötet. Das Rohr wird mit einer Hochvakuumpumpe verbunden und das Ganze während des Pumpens auf etwa 300° erhitzt. Quecksilberdampf und andere Verunreinigungen werden in der üblichen Weise mit flüssiger Luft ausgefroren. Nachdem das Rohr bei $C$ abgeschmolzen ist, zeigt sich, daß die Empfindlichkeit auch nach längerer Zeit nicht abnimmt, das Vakuum also genügend hoch bleibt.

Ohne weitere Vorsorge zeigt solch ein Thermoelement eine langsam und unregelmäßig schwankende, beträchtliche Thermokraft. Die Störungen verschwanden aber allmählich, als wir den Apparat in einen starken Kupfermantel einschlossen. Die Ursache dieser veränderlichen Thermokraft war nämlich eine langsame Temperaturschwankung des Glasrohres, die sich durch Strahlung auf die empfindliche Stelle und durch Leitung nach $A$ und $B$ äußerte. Diese Störung haben wir dadurch behoben, daß wir das Element in ein doppeltes Kupferrohr einschlossen, das mit kleinen doppelten Glasfenstern versehen ist.

Die Empfindlichkeit, Einstellgeschwindigkeit usw. der nach den genannten Regeln hergestellten Vakuumelemente sind selbstverständlich für die verschiedenen Exemplare etwas verschieden. Wir teilen hier einige ungefähre Daten mit, um einen Eindruck von ihrer Brauchbarkeit zu geben.

Die Empfindlichkeit wird durch das Evakuieren ganz beträchtlich erhöht, etwa auf das 200- bis 400fache. Das lehrt, daß vor dem Evakuieren die Wärmeleitung durch das Metall und die Ausstrahlung gegen die Wärmeabfuhr durch die Luft ganz zu vernachlässigen waren. Durch das Evakuieren wird also der wesentlichste der die Empfindlichkeit beschränkenden Faktoren beseitigt. Von den übrigen Ursachen der Wärmeabfuhr war bei der alten Konstruktion die Wärmeleitung durch das Metall die wichtigste, und diese war es, die die erreichbare Empfindlichkeit beschränkte. Nun spielt diese Leitung cet. par. eine um so kleinere Rolle, je dünner das Metall ist. Die Herstellung von Thermoblech in einer Dicke von nur etwa $1\,\mu$ eröffnete die Möglichkeit, die Wärmeleitung so klein zu machen, daß die unvermeidliche Ausstrahlung überwiegt. Es ist uns in der Tat gelungen, fast den idealen Fall zu erreichen, wobei Strahlungsgleichgewicht zwischen Lichtquelle und Auffangplatte besteht. Die linearen Elemente ohne Auffangplatte haben eine relativ größere Wärmeabfuhr durch Leitung; jedoch auch bei diesen ist letztere nicht überwiegend.

Ein Element mit einer Auffangplatte von 1 qmm zeigt bei einer Bestrahlung von $10^{-6}$ cal/sec eine EMK von 15 Mikrovolt. Ein lineares Element von 0,05 mm Breite liefert für $10^{-6}$ cal/sec etwa 100 Mikrovolt. Bei unserer Aufstellung war $^1/_{1000}$ Mikrovolt, entsprechend weniger als $^1/_{2000}$ erg/sec, noch nachweisbar.

Wie schon erwähnt, ist ein zweiter Vorteil des dünnen Materials die für ein Vakuumelement sehr große Einstellungsgeschwindigkeit. Bei konstanter Strahlung wird die Gleichgewichtstemperatur in 2 bis 3 sec erreicht.

Der Widerstand der Elemente beträgt zwischen 10 und 20 Ohm.

---

Mit einem Vakuumelement der beschriebenen Art haben wir Spektrallinien beobachtet und deren Intensität verglichen. Wir wandten dabei die folgende Methode an.

An der Stelle, wo der Spektralapparat das Spektrum entwirft, wurde ein zweiter Spalt von der Breite und Länge der Spektrallinien angeordnet.

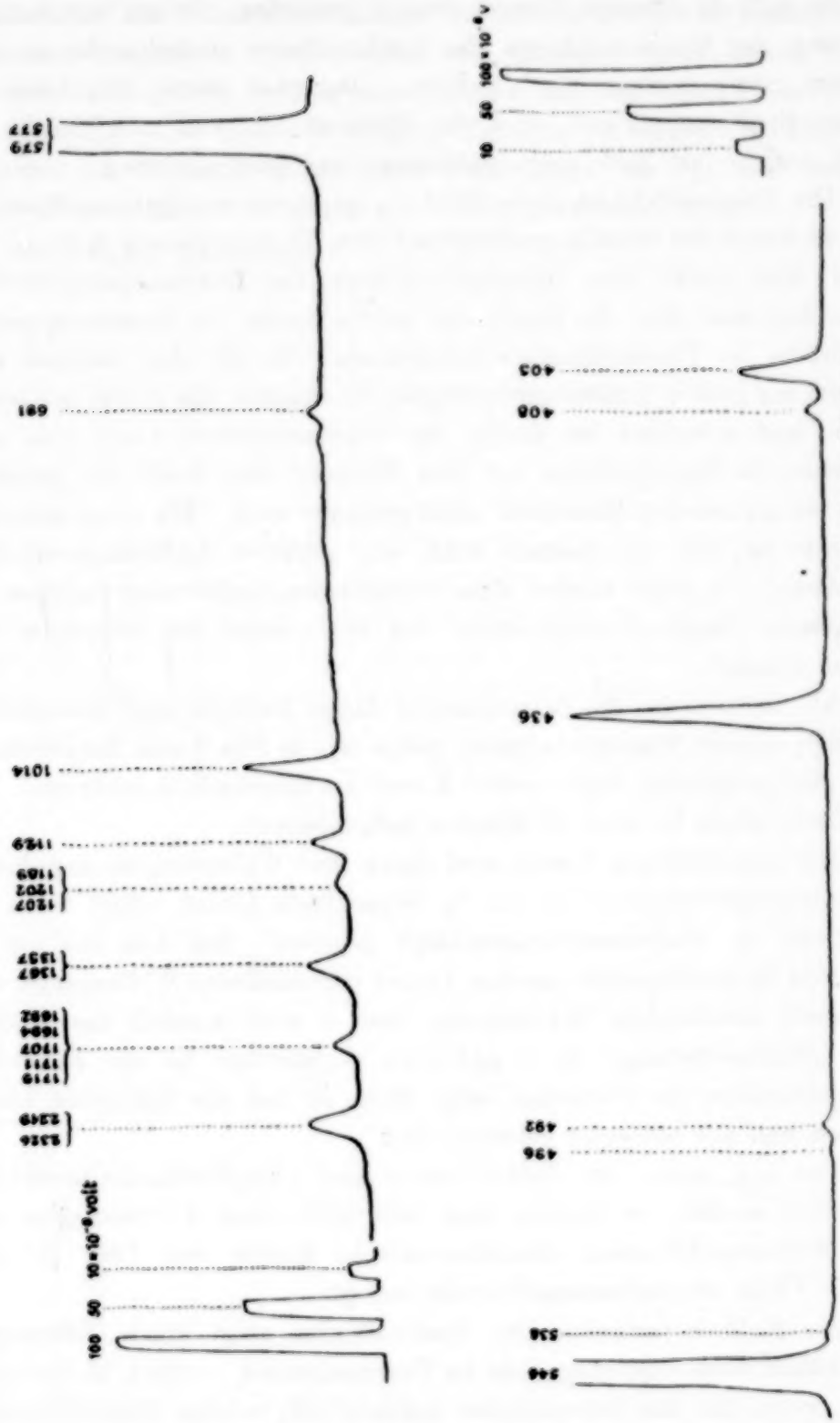



Fig. 3. Automatische Registrierung des Quecksilberspektrums.

Mit einem Mikroskopobjektiv wird ein stark verkleinertes Bild dieses Spaltes auf ein lineares Thermoelement geworfen. Durch automatische Drehung der Prismen können die Spektrallinien nacheinander an dem zweiten Spalt vorbeigeführt werden. Jedesmal, wenn eine Linie mit diesem Spalt koinzidiert, wird das Element bestrahlt und liefert eine EMK, welche mit Hilfe eines Galvanometers registriert wird.

Die Empfindlichkeit dieser Methode ist für einen gegebenen Spektralapparat durch die Strahlungsdichte auf dem Thermoelement bedingt, und hängt also direkt vom Öffnungsverhältnis des Mikroskopobjektivs ab. Dabei hat man aber die Breite der beiden Spalte des Spektralapparates der Breite des Thermoelements anzupassen. Es ist ohne weiteres klar, daß, um ein großes Auflösungsvermögen zu erhalten, die Breite der beiden Spalte und a fortiori die Breite des Thermoelements klein sein muß, daß aber die Energiedichte auf dem Element und damit die gelieferte EMK bei schmaleren Elementen nicht geringer wird. Mit einem schmalen Element ist also bei gleicher EMK ein größeres Auflösungsvermögen erreichbar. Es wird hierbei dem erreichbaren Auflösungsvermögen bei genügender Empfindlichkeit durch den Widerstand des Elementes eine Grenze gesetzt.

Als Beispiel für die Brauchbarkeit dieser Methode, und insbesondere diejenige unseres Vakuumelements, geben wir in Fig. 3 eine Reproduktion einer photographisch registrierten Kurve des Quecksilberspektrums. Das Spektrum wurde in etwa 30 Minuten aufgenommen.

Die verschiedenen Linien sind durch ihre Wellenlängen angedeutet. Das Intensitätsverhältnis ist nur für benachbarte Linien sofort durch das Verhältnis der Galvanometerausschläge gegeben. Bei dem von uns benutzten Spektralapparat erleiden Linien verschiedener Wellenlänge aber bedeutend verschiedene Schwächung, und es wird speziell das Ultrarot durch „Silhouettierung“ stark gedrückt. Außerdem ist die Dispersion des Spektrokops im Ultraroten sehr klein, so daß die ultraroten Linien schwach und nur teilweise getrennt sind.

Vor und hinter der Spektralkurve sind „Empfindlichkeitsmarken“ registriert worden; es wurden dazu mit Hilfe eines Akkumulators und eines Widerstandskastens elektromotorische Kräfte von 100, 50 und $10 \cdot 10^{-8}$ Volt im Galvanometerkreise erregt.

Die Nullinie zwischen den Spektrallinien zeigt kleine Störungen. Diese haben ihren Ursprung nicht im Thermoelement, sondern im Galvanometer; wenn man das Galvanometer kurzschließt, werden diese Störungen etwas größer.

Wir sind mit der Konstruktion von Vakuumelementen für das Ultraviolett und Ultrarot beschäftigt. Erstere werden wie die beschriebenen Elemente hergestellt, doch werden alle Glasteile durch Quarz ersetzt, letztere werden zwar in Glas eingebaut, das aber mit einem Fluoritfenster versehen ist. Das Glas der jetzigen Elemente ist indessen so dünn, daß dadurch das Ultrarot bis zu einer Wellenlänge von 3 $\mu$, und auch das erste Ultraviolett bis 0,3 $\mu$ um nur wenig geschwächt wird.

Utrecht, März 1925.

# Zur Quantentheorie des Paramagnetismus [1]).

Von **Ig. Tamm** in Moskau.

(Eingegangen am 2. April 1925.)

**Bei der theoretischen Deutung der experimentell ermittelten Magnetonenzahlen wird die Möglichkeit berücksichtigt, daß der Normalzustand der Atome (Ionen), wie es auf spektroskopischem Wege bewiesen ist und der Bohrschen Theorie entspricht, ein mehrquantiger ($k > 1$) sein kann. — Es wird auch versucht, die Abhängigkeit des magnetischen Atommomentes von der Konzentration der Lösung theoretisch zu deuten.**

§ 1. Einleitung. In den letzten Jahren hat die Quantentheorie des Paramagnetismus große Fortschritte gemacht. Fast gleichzeitig haben P. Epstein und W. Gerlach [2]) darauf hingewiesen, daß die Suszeptibilitäten der paramagnetischen Salze unabhängig davon, ob sie gelöst oder fest sind, den Forderungen der von W. Pauli im Jahre 1920 aufgestellten Theorie genügen. Damit war bewiesen, daß auch die gelösten oder in ein Kristallgitter aufgenommenen Ionen sich relativ zu dem äußeren Magnetfeld quantenmäßig einstellen. Weiter hat A. Sommerfeld [3]) die ursprüngliche Paulische Theorie modifiziert und erweitert, indem er die auf spektroskopischem Wege gefundenen Gesetzmäßigkeiten zur Ausbildung der Theorie heranzog. Wie bekannt, hat nämlich die Erforschung des anomalen Zeemaneffekts zu dem Schlusse geführt, daß die bekannte klassische Formel

$$M = \frac{\varepsilon}{2\mu} J,$$

die den Zusammenhang zwischen dem magnetischen Moment $M$ und dem Impulsmoment $J$ eines Atoms angibt, durch einen „Aufspaltungsfaktor“ $g$ erweitert werden muß:

$$M = g \cdot \frac{\varepsilon}{2\mu} J.$$

Der Wert des Faktors $g$ hängt dabei in einer bekannten, von Landé angegebenen Weise von den den Zustand des Atoms bestimmenden Quantenzahlen ab. — Mit Hilfe seiner Theorie gelang es Sommerfeld, einen weitgehenden Zusammenhang zwischen dem Spektrenbau und den magnetischen Eigenschaften der Atome festzustellen.

---

[1]) In Hauptzügen auf der Sitzung des Russischen Physikertages (September 1924) vorgetragen.

[2]) P. Epstein, Science **57**, Mai 1923; W. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 275, 1923.

[3]) Phys. ZS. **24**, 360, 1923; ZS. f. Phys. **19**, 221, 1923; Ann. d. Phys. **78**, 209, 1924.

Obwohl die Pauli-Sommerfeldsche Theorie die magnetischen Eigenschaften der Elemente der vierten Periode im großen und ganzen richtig wiederzugeben vermag, bleibt doch in einigen Fällen eine Diskrepanz zwischen der Theorie und Erfahrung bestehen. Im folgenden soll gezeigt werden, daß bei konsequenter Durchführung der Sommerfeldschen Theorie eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt werden kann.

Bei der Berechnung quantentheoretisch erlaubter Magnetonenzahlen beschränkt sich nämlich Sommerfeld nur auf $s$-Zustände der Atome ($k = 1$). Es ist aber jetzt schon eine gesicherte Tatsache, daß die Normalzustände vieler Atome und Ionen (wenigstens im Gaszustand) einem höheren Werte der Azimutalquantenzahl $k$ entsprechen. Man muß daher die Möglichkeit berücksichtigen, daß auch in gelösten und festen Salzen der Normalzustand der Ionen ein mehrquantiger[1]) sein kann. Damit wird die Anzahl der quantentheoretisch erlaubten Magnetonenzahlen beträchtlich vergrößert. Die somit bei der theoretischen Deutung der beobachteten Magnetonenzahlen entstehende Willkür kann aber durch Berücksichtigung der gesicherten spektroskopischen Sätze (Verschiebungssatz, Wechselsatz usw.) beträchtlich vermindert werden.

§ 2. Die Pauli-Sommerfeldsche Theorie des Paramagnetismus. Wir beginnen mit einer kurzen Zusammenstellung der Ergebnisse der Pauli-Sommerfeldschen Theorie.

Die Langevinsche Theorie des Paramagnetismus gipfelt, wie bekannt, in der Formel

$$M = \sqrt{\frac{CR}{\overline{\cos^2 \vartheta}}}. \tag{1}$$

$M$ ist das magnetische Moment des Mols oder des Grammatoms, $C$ die Curiesche Konstante, $\vartheta$ bedeutet die Neigung der magnetischen Achse einer Molekel gegen die Richtung des Magnetfeldes; die Überstreichung zeigt die Mittelbildung über alle möglichen Neigungswinkel an.

Die klassische Theorie nimmt $\vartheta$ als kontinuierlich veränderlich an und behandelt alle Lagen der magnetischen Achse als gleichwahrscheinlich. Somit führt sie zu der Gleichung

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = 1/3$$

und also

$$M_{kl} = \sqrt{3\,CR}. \tag{2}$$

[1]) Als mehrquantig werden wir im folgenden solche Quantenzustände bezeichnen, deren azimutale Quantenzahl $p$ größer als Eins ist.

In der experimentellen Physik ist es auch jetzt noch üblich, den Wert des magnetischen Atommoments mit Hilfe der Formel (2) auszurechnen und in Vielfachen des sogenannten Weissschen Magnetons (= 1123,5 Gauß . cm pro Mol) auszudrücken. Bezeichnen wir die Zahl der Weissschen Magnetonen in einem Atom mit $p$, so wird

$$p = \frac{M_{kl}}{1123{,}5} = \frac{\sqrt{3\,CR}}{1123{,}5}. \tag{3}$$

Quantentheoretisch beurteilt, entbehrt die Zahl $p$ jeder physikalischen Bedeutung. Im folgenden werden wir diese Zahl als den Wert des „scheinbaren" magnetischen Moments bezeichnen.

Andererseits ist es mit Hilfe der Quantentheorie möglich, den Wert des magnetischen Moments eines Atoms theoretisch zu ermitteln, wenn die Quantenzahlen $k$, $j$ und $r$, die den Zustand des Atoms bestimmen, bekannt sind. Es gilt nämlich

$$M_{qu} = g \cdot j \cdot M_0. \tag{4}$$

Hier bedeutet $g$ den Landéschen Aufspaltungsfaktor, also eine bekannte Funktion der Quantenzahlen, $j$ die innere Quantenzahl und $M_0$ den auf das Grammatom bezogenen Wert des Bohrschen Magnetons (= 5584 Gauß . cm pro Mol). Bezeichnen wir mit $n$ die Zahl der Bohrschen Magnetonen in dem Atom, so wird also

$$n = gj. \tag{5}$$

Im allgemeinen wird $g$ und deshalb auch $n$ eine gebrochene Zahl sein.

Die Formel (1) bleibt auch in der Quantentheorie gültig, der Mittelwert $\overline{\cos^2\vartheta}$ aber hat nicht mehr den konstanten Wert $^1/_3$, sondern hängt nach den Gesetzen der Raumquantelung von der inneren Quantenzahl $j$ ab.

Es gibt, wie bekannt, zwei verschiedene Fassungen der Raumquantelungsgesetze — eine von Landé und eine von Sommerfeld. Wir stellen uns auf den Boden der Sommerfeldschen Theorie und setzen

$$\overline{\cos^2\vartheta} = \frac{1}{3}\,\frac{j+1}{j}. \tag{6}$$

Diese Gleichung folgt aus der von Sommerfeld angegebenen[1]) Gleichung (10) nach Einsetzung des Wertes von $M$ aus seiner Gleichung (3). Zwar ist die Sommerfeldsche Formel (10) nur für $g = 2$ gültig; in der von uns angegebenen Form bleibt sie aber, wie eine einfache Rechnung zeigt, auch für beliebige Werte von $g$ bestehen.

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 225, 1923.

Nach (1), (4), (5) und (6) ergibt sich

$$M_{qu} = n M_0 = \sqrt{3RC}\sqrt{\frac{j}{j+1}},$$

oder, in (3) eingesetzt,

$$p = \frac{n M_0}{1123{,}5}\sqrt{\frac{j+1}{j}} = \frac{5584}{1123{,}5}n\sqrt{\frac{j+1}{j}},$$

oder endlich mit genügender Annäherung:

$$p = 5n\sqrt{\frac{j+1}{j}} = 5gj\sqrt{\frac{j+1}{j}}. \qquad (7)$$

Diese Formel ermöglicht es, für jeden beliebigen Quantenzustand des Atoms den Wert seines scheinbaren magnetischen Moments zu ermitteln. Um zu den Anwendungen dieser Formel überzugehen, müssen wir aber noch eine Vereinbarung über die Normierung der Quantenzahlen treffen.

Da eine theoretisch gesicherte rationelle Normierung der Quantenzahlen zurzeit noch fehlt, so wählen wir die einfachste. Die azimutale Quantenzahl $k$ soll ganzzahlig sein und für $s$-, $p$-, $d$-... Terme die Werte 1, 2, 3... einnehmen. Die Rumpfquantenzahl $r$ soll einfach der (maximalen) Multiplizitätszahl der Spektralterme gleichgesetzt werden, also für Singulette, Dublette, Triplette usw. die Werte 1, 2, 3 usw. annehmen. Was aber die innere Quantenzahl $j$ betrifft, so muß, da wir bei der Aufstellung der Gleichung (6) von der Sommerfeldschen Fassung der Raumquantelungsgesetze ausgingen, die Sommerfeldsche Normierung dieser Zahlen beibehalten werden. Somit soll $j$ für $s$-Terme der Einfachlinien den Wert Null haben und allgemein für ungeradzahlige Terme ganzzahlig, für geradzahlige aber halbzahlig sein [1]).

Im folgenden werden wir die Quantenzustände der Atome mit den üblichen Symbolen $s$, $p$, $d$ usw. bezeichnen und diesen noch zwei Indizes beifügen, wobei der obere der Multiplizitätszahl $r$, der untere aber der inneren Quantenzahl $j$ gleichgesetzt werden soll.

§ 3. Vergleichung mit der Erfahrung. Für die $s$-Zustände der Atome ($k = 1$) berechnet man nach den vorangehenden Formeln

[1]) Bei der angegebenen Normierung der Quantenzahlen wird der Aufspaltungsfaktor $g$ durch die folgende Gleichung bestimmt:

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - k(k-1) + \frac{(r+1)(r-1)}{4}}{2j(j+1)}.$$

folgende Werte des wahren und des scheinbaren magnetischen Moments $n$ und $p$:

Tabelle 1.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$ . . . . . | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Symbol . . . | $s_0^1$ | $s_{1/2}^2$ | $s_1^3$ | $s_{3/2}^4$ | $s_2^5$ | $s_{5/2}^6$ |
| $n$ . . . . . | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| $p$ . . . . . | 0 | 8,67 | 14,15 | 19,35 | 24,5 | 29,6 |

Nur diese in der Tabelle zusammengestellten Magnetonenzahlen waren bis jetzt zu der theoretischen Deutung der experimentellen Ergebnisse herangezogen, da man, wie erwähnt, von der Annahme ausging, daß die Normalzustände der Ionen in gelösten und in festen Salzen einquantig ($k = 1$) sind. Wieweit diese Annahme berechtigt ist, erkennt man aus der Tabelle 2, wo für die Ionen der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems die beobachteten und die berechneten Magnetonenzahlen zusammengestellt sind. Die experimentellen Daten sind den Berichten von Weiss[1]) und von Gerlach[1]) entnommen. Die am wenigsten zuverlässigen Zahlenwerte sind eingeklammert, die meisten sind abgerundet. Da die $s$-Terme einfach sind, so konnten wir bei den entsprechenden Symbolen den unteren Index unterdrücken, ohne zu einer Zweideutigkeit Anlaß zu geben.

Tabelle 2.

| Vertikalreihe des period. Systems[2]) | I | | III | | | IV | | V | | VI[3]) | VII | VIII |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Ion . . . | $Ti^{+++}$ | $V^{++++}$ | $V^{++}$ | $Cr^{+++}$ | $Mn^{++++}$ | $Cr^{++}$ | $Mn^{+++}$ | $Mn^{++}$ | $Fe^{+++}$ | $Fe^{++}$ | $Co^{++}$ | $Ni^{++}$ |
| $p$ beob. . | (9) | (9) | (9,2) | 19 | (19) | 24 | (25) | 29–29,35 | 29 (sehr variabel) | 26–26,5 | 24,5–25 | 16,06 |
| Deutung . | $s^2$ | | $s^4$ | | | $s^5$ | | $s^6$ | | $s^5$? | $s^5$? | $s^2$? |
| $p$ ber. . . | 8,67 | | 19,35 | | | 24,5 | | 29,6 | | 24,5 | 24,5 | 14,15 |

Beim Vergleich der beobachteten Magnetonenzahlen mit den berechneten wird man erwarten müssen, daß die ersteren etwas kleiner als die letzteren ausfallen werden. Denn die Überlagerung der interatomaren Felder auf das äußere Magnetfeld muß die Regelmäßigkeit der Orientie-

[1]) Weiss, Journ. d. phys. **5**, 129, 1924; Gerlach, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 2. Bd.

[2]) Die Stellung eines Ions im periodischen System ist selbstverständlich von der Stellung des neutralen Vateratoms verschieden und wird nach der Zahl der im Ion vorhandenen Elektronen beurteilt.

[3]) Auch für $Co^{+++}$, das dem $Fe^{++}$ homolog ist, scheint $p$ gleich 26 zu sein. Vgl. Gerlach, Phys. ZS. **24**, 275, 1923.

rung der Atomachsen stören und neue Einstellungsmöglichkeiten schaffen. Deshalb wird sich der Mittelwert $\overline{\cos^2\vartheta}$ von dem nach Formel (6) berechneten unterscheiden und dem der Gleichwahrscheinlichkeit aller Orientierungsrichtungen entsprechenden Werte $^1/_3$ nähern, was sich nach (6) und (7) in einer Verminderung des scheinbaren magnetischen Moments $p$ äußern muß.

Die durch die Anwesenheit der interatomaren Felder bewirkte Verminderung des scheinbaren magnetischen Moments hängt in entscheidender Weise von der Einstellungsgeschwindigkeit der Atomachsen und von der Wärmebewegung der Atome ab. Um dies einzusehen, betrachte man den Grenzfall einer unendlich großen Einstellungsgeschwindigkeit der Atomachsen in die relativ zu der momentanen Richtung des Wechselfeldes quantentheoretisch erlaubten Lagen. In diesem Falle wird man das interatomare Feld ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit der Betrachtungen als stationär anzunehmen berechtigt sein. Weiter führe man die vereinfachende, obwohl in der Wirklichkeit jedenfalls nicht zutreffende Voraussetzung ein, daß das interatomare Feld einem Magnetfeld $\mathfrak{H}_i$ äquivalent ist. Sei $\mathfrak{H}_a$ das äußere, $\mathfrak{H}_r = \mathfrak{H}_i + \mathfrak{H}_a$ das resultierende Magnetfeld; $\mathfrak{H}_a$ sei nach Größe und Richtung konstant.

Um die Magnetisierung zu berechnen, greifen wir zuerst diejenigen Atome heraus, in deren unmittelbarer Umgebung $\mathfrak{H}_r$ eine vorgegebene Größe und Richtung hat. Wie eine einfache Rechnung zeigt, ist der Beitrag dieser Atome zu der resultierenden, in die Richtung des äußeren Feldes $\mathfrak{H}_a$ fallenden Magnetisierung des Paramagnetikums zu

$$\frac{M^2}{RT} H_r \cos(\mathfrak{H}_r, \mathfrak{H}_a) \overline{\cos^2\vartheta}$$

proportional, wo $\vartheta$ die Neigung der Atomachsen gegen die Richtung des resultierenden Feldes bedeutet. $\overline{\cos^2\vartheta}$ ist durch die Gleichung (6) bestimmt.

Jetzt haben wir noch über die verschiedenen Größen und Richtungen des resultierenden Feldes $\mathfrak{H}_r$ zu mitteln. Man überzeugt sich leicht, daß $\overline{H_r \cos(\mathfrak{H}_r, \mathfrak{H}_a)} = H_a$ ist. Die Magnetisierung des Paramagnetikums ist also gleich

$$\frac{M^2}{RT} H_a \overline{\cos^2\vartheta},$$

also mit der Magnetisierung bei Abwesenheit des interatomaren Feldes identisch.

Es zeigt sich also, daß der Einfluß der interatomaren Felder auf das scheinbare magnetische Atommoment von sekundärer Natur ist (Wärmebewegung, endliche Einstellungsgeschwindigkeit der Atomachsen, Nichtäquivalenz des interatomaren Feldes mit einem Magnetfeld usw.) und man wird deshalb erwarten können, daß er relativ gering sein wird.

Kehren wir jetzt zu der Tabelle 2 zurück. Was die Ionen der ersten fünf Vertikalreihen des periodischen Systems betrifft, so ist die Übereinstimmung der berechneten $p$-Werte mit den beobachteten befriedigend. Es ist auch beachtenswert, daß alle genau gemessenen Magnetonenzahlen wirklich von den berechneten im Sinne der Verkleinerung abweichen.

Ganz anders steht es mit den Ionen, die den letzten Spalten des periodischen Systems angehören. Die für $Fe^{++}$ und $Ni^{++}$ beobachteten Magnetonenzahlen weichen von den berechneten so stark ab, daß die in der Tabelle angegebene, von Sommerfeld stammende Deutung wohl als unzutreffend anzusehen ist. Das magnetische Moment des $Fe^{+++}$-Ions ist außerordentlich variabel. Was endlich $Co^{++}$ betrifft, so stimmt zwar sein Moment mit dem für den $s^5$-Zustand berechneten überein; die Übereinstimmung ist aber nur zufällig und hat keine physikalische Bedeutung, weil es unzulässig ist, den Zustand des $Co^{++}$-Ions mit dem $s^5$-Zustand zu identifizieren. Denn das $Co^{++}$-Ion gehört der achten Vertikalreihe des periodischen Systems an und kann sich daher dem spektroskopischen Wechselsatz gemäß nur in solchen Zuständen befinden, denen Spektralterme von gerader Multiplizität ($r$ gerade) entsprechen. Da aber die für geradzahlige $s$-Zustände berechneten Magnetonenzahlen sich sehr beträchtlich von den für $Co^{++}$ beobachteten unterscheiden, so bleibt keine andere Möglichkeit übrig, als dem $Co^{++}$-Ion einen mehrquantigen ($k > 1$) Normalzustand zuzuschreiben [1]).

Hiermit wird auch die Abweichung des $Co^{++}$ von der Sommerfeldschen Regel verständlich, die besagt, daß die Zahl der Bohrschen Magnetonen in einem Atom oder Ion entweder gleich ist der Nummer der Vertikalreihe des periodischen Systems, der dieses Atom angehört, oder um eine gerade Zahl kleiner als diese. Diese Regel kann nämlich als eine einfache Folgerung der wohlbekannten spektroskopischen Sätze aufgefaßt werden, die besagen, daß die (maximale) Multiplizitätszahl der Spektralterme eines Atoms entweder die Nummer der betreffenden Vertikalreihe des periodischen Systems um Eins übertrifft oder um eine ungerade

[1]) Auf diese Möglichkeit hat auch Sommerfeld hingewiesen. Vgl. Ann. d. Phys. **78**, 209, 1924.

Zahl kleiner als diese Nummer ist. Wie man an der Hand der Tabelle 2 erkennen kann, folgt daraus unmittelbar die Gültigkeit der Sommerfeldschen Regel für alle Atome, die sich im $s$-Zustand befinden. Auf mehrquantige ($k > 1$) Zustände, also z. B. auf das unangeregte $Co^{++}$-Ion, ist aber diese Regel nicht anwendbar [schon wegen des Umstandes, daß für $k > 1$ die (wahren) Magnetonenzahlen im allgemeinen nicht ganzzahlig sind].

Da wir also für $Co^{++}$ einen mehrquantigen Zustand annehmen müssen, so liegt es nahe, diese Annahme auch auf $Fe^{++}$ und $Ni^{++}$ zu erstrecken, und zu versuchen, in dieser Weise die angedeutete Diskrepanz der Theorie mit der Erfahrung zu beheben. Wie mit experimentellen Forschungsergebnissen, so auch mit quantentheoretischen Vorstellungen steht diese Annahme in allerbestem Einklang. Denn erstens ist es auf spektroskopischem Wege, besonders aber durch die Absorptionsmessungen von Grotrian und Gieseler bewiesen, daß die unangeregten Atomzustände vieler Elemente (z. B. Sc, Ti, V, Fe) mehrquantig sind ($k > 1$). Zweitens gelangte Bohr zu der Ansicht, daß bei dem Aufbau der uns interessierenden Elementengruppe (von A bis Co) die innere Elektronenschale $3_3$ ausgebildet und die Schalen $3_1$ und $3_2$ vervollständigt werden, daß also die neu hinzutretenden Elektronen teilweise in zwei- und dreiquantigen Bahnen gebunden werden.

Um unsere Annahme zu prüfen, werden wir die für $Fe^{++}$, $Co^{++}$ und $Ni^{++}$ beobachteten Magnetonenzahlen mit den für $p$- und $d$-Zustände ($k = 2$ und $k = 3$) nach Formel (7) berechneten vergleichen [1]). Selbstverständlich werden wir dabei die oben erwähnten spektroskopischen Sätze berücksichtigen, die die für ein Atom möglichen Werte der Multiplizitätszahl $r$ beschränken.

Es kann wohl die Frage entstehen, ob die Anwendung der Formel (7), die auf Grund spektroskopischer Erfahrungen aufgestellt war und die feineren Einzelheiten der Spektren berücksichtigt, auf die gelösten oder in ein Kristallgitter aufgenommenen Ionen berechtigt ist. Stellen wir uns aber einen (adiabatischen) Übergang eines Ions vom Gaszustand in eine Lösung oder ein Kristallgitter vor. Sein Energieinhalt wird sich dabei beträchtlich ändern, seine Elektronenbahnen werden deformiert, die Quantenzahlen aber, die den Zustand des Ions charakterisieren, bleiben unverändert. Denn selbst bei der Aufnahme eines weiteren Elektrons

[1]) Wir lassen die Frage unberührt, ob nicht etwa auch einige von den Ionen, die den ersten Vertikalreihen des periodischen Systems angehören, sich in einem mehrquantigen Normalzustand befinden.

in das Atom, können gemäß dem Bohrschen Postulat der Invarianz und Permanenz der Quantenzahlen nur diejenigen Quantenzahlen sich ändern, die die relative Orientierung der Elektronenbahnen betreffen. Bleibt also der Ionisierungszustand des Atoms unverändert, so bleiben es auch die Quantenzahlen. Das magnetische Moment des Atoms hängt aber gar nicht von seinem Energieinhalt ab, sondern nur von den Quantenzahlen, die den Wert seines Impulsmoments festlegen.

Da also die Normalzustände der Ionen im Gaszustand und in gelösten oder festen Salzen identisch sein müssen (unter einer weiter unten zu erwähnenden, den Wert der inneren Quantenzahl betreffenden Einschränkung), so können die magnetometrischen Daten zu Schlüssen über den Spektrenaufbau der freien Ionen führen.

§ 4. Die $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Ionen. In der Tabelle 3 sind diejenigen nach Formel (7) berechneten $p$-Werte angegeben, die den für $Fe^{++}$, $Co^{++}$ und $Ni^{++}$ gemessenen Werten des scheinbaren magnetischen Moments am nächsten liegen. Bei der Aufstellung der Tabelle haben wir spektroskopische Sätze berücksichtigt, also z. B. zum Vergleich mit $Fe^{++}$ nur solche Quantenzustände herangezogen, deren Multiplizitätszahl $r$ ungerade ist und den Wert $r = 7$ nicht übertrifft. Weiter haben wir uns nur auf $s$-, $p$- und $d$-Terme beschränkt.

Tabelle 3.

| Ion | $Fe^{++}$ | $Co^{++}$ | $Ni^{++}$ |
|---|---|---|---|
| $p$ beobachtet . . . | 26 — 26,5 | 24,5 — 25 | 16,06 |
| $p$ berechnet . . . | $s_2^5$, $d_2^7 = 24{,}5$ | $p_{5/2}^4 = 23{,}7$ | $d_2^3 = 14{,}3$ |
| | $d_3^5 = 26{,}0$ | $d_5^5 = 24{,}5$ | — |
| | $p_2^7 = 28{,}6$ | $p_{5/2}^{6^2} = 26{,}2$ | $p_1^5 = 17{,}7$ |

Wenden wir unsere Aufmerksamkeit zuerst auf die Ionen $Fe^{++}$ und $Co^{++}$. Die in der Tabelle zusammengestellten Daten machen es wahrscheinlich, daß der Normalzustand dieser Ionen mit $d_3^5$ bzw. $d_{5/2}^6$ zu identifizieren ist. Denn dabei wird die Übereinstimmung der berechneten Magnetonenzahlen mit den beobachteten ebenso gut, wie die Übereinstimmung der letzteren miteinander. An dieser Sachlage kann auch das Hinzuziehen der für höhere Quantenzustände, z. B. für $k = 4$ und $k = 5$, berechneten Magnetonenzahlen nichts ändern: keine von ihnen kommt den gemessenen Werten näher als $d_3^5$ bzw. $d_{5/2}^6$.

Dieser Befund scheint auch theoretisch befriedigend zu sein, denn nach der Bohrschen Theorie soll sich bei den Elementen der Eisengruppe die Ausbildung der Elektronenschale $3_3$ vollziehen, also wirklich

dreiquantige $d$-Zustände ($k = 3$) vorkommen. Darüber hinaus ist es an Hand der magnetometrischen Daten möglich, die sukzessiven Stufen des Atomaufbaues in ihren Einzelheiten zu verfolgen.

Es kann aber auf den ersten Blick fraglich erscheinen, ob gerade die $d_3^5$- bzw. $ds_{1/2}^6$-Zustände wirklich Normalzustände der Ionen $Fe^{++}$ bzw. $Co^{++}$ sein können, da sie den **mittleren** Termen der betreffenden Multipletts entsprechen, mit anderen Worten, da es für dieselben Werte von $k$ und $r$ noch andere $j$-Werte gibt, die teils größer, teils kleiner als 3 bzw. $^5/_2$ sind. Es ist ja eine spektroskopisch gesicherte Tatsache, daß der energieärmere, d. h. dem Normalzustande entsprechende Term eines Multipletts stets dem kleinsten bzw. in umgekehrten Multipletts dem größten Werte der inneren Quantenzahl entspricht. Man muß aber darauf gefaßt sein, daß die Energiebeziehungen zwischen den Multiplettermen eines gelösten oder in ein Kristallgitter aufgenommenen Ions ganz anders als im Gaszustand ausfallen können. Die Bahnkonfigurationen der Atomelektronen werden ja durch den Eingriff des interatomaren (z. B. von der Hydration der Ionen herrührenden) Feldes gestört. Da die Störung je nach dem Atomzustand verschieden ausfallen wird, und da die Energieunterschiede zwischen den Multiplettermen auch für zweifach ionisierte Atome relativ klein sein werden, so kann man sich leicht vorstellen, daß in Lösungen bzw. in festen Salzen der energieärmere Ionenzustand einem mittleren, nicht, wie im Gaszustand, dem kleinsten oder dem größten Werte der inneren Quantenzahl entsprechen kann[1]).

In einem homogenen Felde wäre wahrscheinlich eine solche Umwälzung des zwischen den verschiedenen Multiplettzuständen bestehenden statistischen Gleichgewichts unmöglich. Da aber das interatomare Feld inhomogen ist und sich schon auf Strecken, die mit dem Radius der Elektronenbahnen von gleicher Größenordnung sind, beträchtlich ändert, so kann seine Einwirkung auf das Atom entscheidend von der Ausdehnung und von dem scheinbaren Volumen des Atoms, und somit auch von dem Werte der inneren Quantenzahl abhängen.

Es sei noch erwähnt, daß das scheinbare magnetische Moment der $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Ionen in viel stärkerem Maße von der Konzentration der Lösung und von der Art des Anions abhängt, als es für andere Ionen der Fall ist[2]) (mit Ausnahme des $Fe^{+++}$-Ions, s. unten). Vielleicht ist diese Tatsache dahin zu deuten, daß die Variation der Zusammensetzung der

[1]) Vgl. **Anmerkung am Ende der Arbeit.**

[2]) Siehe die Angaben von **Weiss** (l. c.) und besonders von **Cabrera**, Journ. d. phys. **8**, 443, 1922.

Lösung eine Verschiebung des statistischen Gleichgewichts zwischen den in der Lösung gleichzeitig vorhandenen, in energetischer Beziehung nur wenig verschiedenen Multiplettzuständen des Ions zur Folge hat. Da die Magnetonenzahlen, die den Termen eines Multipletts entsprechen, untereinander sehr verschieden sind[1]), so wird sich schon eine relativ geringe Verschiebung des Gleichgewichts in einer wahrnehmbaren Änderung des resultierenden magnetischen Moments äußern. Die $s$-Zustände sind dagegen einfach und der Energieunterschied zwischen einem solchen Quantenzustand und dem ihm am nächsten liegenden wird relativ sehr groß sein. Es wird deshalb verständlich, daß die magnetischen Momente der sich in $s$-Zuständen befindenden Ionen in erster Näherung von der Konzentration der Lösung unabhängig sind.

Auch Weiss (l. c.) hat die Vermutung geäußert, daß z. B. die $Co^{++}$-Ionen sich in zwei verschiedenen Zuständen befinden können, deren magnetisches Moment 24 bzw. 25 Weisssche Magnetonen beträgt. Abgesehen davon, daß diese Annahme jeder theoretischen Begründung entbehrt, sind die von Weiss angegebenen Werte so wenig voneinander verschieden, daß nur eine sehr beträchtliche Verschiebung des zwischen den zwei Ionenarten bestehenden Gleichgewichtes sich in einer wahrnehmbaren Änderung des resultierenden Moments äußern kann.

Es sei weiter erwähnt, daß im Gegensatz zu den sich in $s$-Zuständen befindenden Ionen bei $Fe^{++}$ und $Co^{++}$ auch solche $p$-Werte beobachtet sind, die größer als die theoretisch (für $d_3^5$ und $d_{5/2}^6$) berechneten sind. Da, wie oben bemerkt, der Einfluß des interatomaren Feldes sich stets in einer Verminderung des $p$-Wertes äußern muß, so ist diese Tatsache dahin zu deuten, daß in $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Lösungen (und festen Salzen) außer den Ionen, die sich im „Normalzustande" $d_3^5$ bzw. $d_{5/2}^6$ befinden, auch wirklich solche Ionenarten in wahrnehmbarer Menge vorhanden sind, deren Zustand höheren Werten der inneren Quantenzahl, also auch höheren Werten des magnetischen Moments entspricht.

§ 5. Die Ionen $Fe^{+++}$ und $Ni^{++}$. Für $Fe^{+++}$-Ionen sind je nach der Zusammensetzung der Lösung sehr verschiedene magnetische Momente beobachtet worden (etwa von $p = 26$ bis $p = 29{,}5$). Man könnte daher geneigt sein, den Normalzustand dieses Ions mit einem Multipletterm zu identifizieren (Verschiebung des Gleichgewichtes). Ein Vergleich der beobachteten Magnetonenzahlen mit den nach der Formel (7) berechneten zeigt aber, daß diese Annahme undurchführbar ist.

[1]) Beispiel: Verschiedenen Termen des Multipletts $d^6$ entsprechen folgende Magnetonenzahlen: 0, 10,5, 18,4, 26,0, 33,6.

Man hat wahrscheinlich die Variabilität des $Fe^{+++}$-Ions wie üblich seiner außerordentlich großen Hydrolysationsfähigkeit zuzuschreiben und seinen Normalzustand mit $s^5$ zu identifizieren. Cabrera gibt an, daß unter Vermeidung der Hydrolyse das magnetische Moment der $Fe^{+++}$-Ionen unabhängig von der Konzentration der Lösung und von der Art des Anions sich gleich 29 ergibt. Auch die an festen Salzen angestellten Messungen haben zu Werten $p = 28{,}7$ bis $29{,}15$ geführt (theoretisch für $s^5$ : $p = 29{,}6$).

Leider ist die Annahme, daß die Hydrolyse (also Bildung neutraler Hydroxydmoleküle) einen entscheidenden Einfluß auf das scheinbare magnetische Moment der Ionen ausübt, mit der von Cabrera hervorgehobenen Unabhängigkeit des Atommoments von dem Dissoziationsgrade der Lösung schwer in Einklang zu bringen.

Auf andersartige Schwierigkeiten stoßen wir bei den $Ni^{++}$-Ionen. Wie man aus der Tabelle 3 ersieht, gibt es keinen $s$-, $p$- oder $d$-Zustand ($k \leq 3$) von ungerader Multiplizität (Wechselsatz!), der dem für $Ni^{++}$ gemessenen Werte des magnetischen Moments, wenn auch nur näherungsweise, entspricht [1]). Ziehen wir zu dem Vergleich auch vier- bis fünfquantige Terme $f$ und $g$ heran, so zeigt sich, daß nur dem Quintetterm $g_3^5$ eine Magnetonenzahl entspricht, die der beobachteten sehr nahe liegt: beobachtet 16,06, berechnet 15,92.

Deuten wir aber den Normalzustand des $Ni^{++}$-Ions als einen $g_3^5$-Zustand, so geraten wir in einen ausgesprochenen Widerspruch mit der Bohrschen Theorie des Atomaufbaues. Nach Bohr sollen nämlich bei den unangeregten Atomen der vierten Periode höchstens nur dreiquantige Elektronenbahnen vorkommen. Es sei aber bemerkt, daß W. Grotrian und H. Gieseler [2]) auf spektroskopischem Wege bewiesen haben, daß die unangeregten Atome Ti und V, die doch der vierten Periode angehören, sich in einem vierquantigen ($k = 4$) Zustande befinden. Im Zusammenhang mit gesprächsweise erhaltenen Mitteilungen über neuere Vorstellungen Bohrs, derartige Anomalien betreffend, vermuten die genannten Forscher, daß es sich bei diesen vierquantigen Bahnen um solche handelt, die nicht außen um das übrige Atom verlaufen, sondern die in ihrem ganzen nahezu kreisförmigen Verlaufe innerhalb anderer Elektronenbahnen verlaufen.

---

[1]) Dies gilt auch für die Magnetonenzahlen, die den geraden Multiplettermen entsprechen.

[2]) ZS. f. Phys. **25**, 342, 1924.

Vielleicht wäre auch die Tatsache, daß das magnetische Moment des $Ni^{++}$ mit dem für den $g_3^5$-Zustand berechneten übereinstimmt, dahin zu deuten, daß das lockerst gebundene Elektron des $Ni^{++}$ in einer fünfquantigen ($k = 5$) Bahn gebunden ist, die, ganz im Innern des Ions verlaufend, energieärmer ist, als die von Bohr vermuteten „äußeren" Bahnen mit der azimutalen Quantenzahl $k \leq 3$. Dann wäre auch die Tatsache verständlich, daß das scheinbare magnetische Moment des $Ni^{++}$ von der Beschaffenheit der Umgebung in viel geringerem Maße abhängt, als es für alle anderen Ionen der Fall ist[1]). Denn die äußeren Einwirkungen können auf eine innerhalb des Atoms verlaufende Elektronenbahn keinen bemerkbaren Einfluß haben.

## Zusammenfassung.

1. Bei der theoretischen Deutung der experimentell ermittelten Magnetonenzahlen wird die Möglichkeit berücksichtigt, daß der Normalzustand der Atome ein mehrquantiger ($k > 1$) sein kann.

2. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die unangeregten $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Ionen sich in einem dreiquantigen ($k = 3$) Zustand befinden.

3. Die störende Einwirkung des interatomaren Feldes auf die räumliche Quantelung wird besprochen.

4. Es wird versucht, die Abhängigkeit der Magnetonenzahlen von der Konzentration der Lösung theoretisch zu deuten.

5. Schwierigkeiten bei der Deutung der magnetischen Eigenschaften der $Fe^{+++}$- und $Ni^{++}$-Ionen werden erörtert.

Ob die entwickelten Vorstellungen der Wirklichkeit entsprechen, wird die Erforschung der Spektren der betreffenden Ionen zeigen.

Anmerkung. Nachdem die vorliegende Mitteilung schon seit längerem abgeschlossen war, erhielt ich Kenntnis von einer neuen Arbeit Sommerfelds[2]). Die darin enthaltenen Ausführungen machen es wahrscheinlich, daß bei einigen Atomen nicht nur verkehrte, sondern auch partiell-verkehrte Terme vorkommen können, d. h. solche Multipletts,

---

[1]) Weiss (l. c.) gibt an, daß in Lösungen von $NiSO_4$, $NiCl_2$ und $Ni(NO_3)_2$ von zwei verschiedenen Beobachtern folgende Magnetonenzahlen gemessen waren: 16,02, 16,03, 16,05, 16,06, 16,06, 16,07, die sich als unabhängig von der Konzentration erwiesen. In festen Salzen ergab sich $p = 16{,}03$, $p = 16{,}18$ und — die einzige Ausnahme — $p = 16{,}9$ ($t^0 > 150^0$). Auch die an komplexen Nickelverbindungen angestellten Messungen führten zu demselben Ergebnis, mit Ausnahme der ungesättigten Verbindungen, wo $p = 13{,}0$ beobachtet war. Diese Zahl ist mit der für den $g_3^3$-Zustand berechneten ($p = 13{,}05$) identisch.

[2]) Phys. ZS. **26**, 70, 1925.

deren kleinster Term einem mittleren (nicht dem kleinsten oder dem größten) Werte der inneren Quantenzahl entspricht. Sommerfeld teilt dabei mit, daß ein partiell-verkehrter Term wirklich bei Fe beobachtet worden ist, und daß Ähnliches auch bei Pb, Ne usw. häufiger vorzukommen scheint.

Die Tatsache, daß dem Normalzustand der $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Ionen in gelösten und festen Salzen ein partiell-verkehrter Term $d_3^5$ bzw. $d_{5/2}^6$ entspricht, haben wir oben (§ 4) als eine Folge der Einwirkung des interatomaren Feldes gedeutet. Die erwähnten Ausführungen Sommerfelds lassen aber diese Annahme überflüssig erscheinen, und man wird wohl auch für die freien $Fe^{++}$- und $Co^{++}$-Ionen partiell-verkehrte Grundterme erwarten können.

Noch eine Bemerkung sei hinzugefügt. Nach Sommerfeld (l. c.) soll die Ausbildung der Stonerschen $O_{32}$-Schale, die vier Elektronen enthält, mit $La^{++}$ beginnen, dessen unangeregter Zustand deshalb einem $d_{3/2}$- (in Sommerfelds Bezeichnung einem $d_2$-) Term entsprechen soll. Es scheint uns aber viel wahrscheinlicher, daß sich in der Gruppe der seltenen Erden (14 Elemente) die Ausbildung der $O_{43}$- und $O_{44}$-Schalen mit $6 + 8 = 14$ Elektronen vollzieht, eine Vermutung, die mit den ursprünglichen Vorstellungen Bohrs in Einklang zu stehen scheint. Entspricht diese Vermutung der Wirklichkeit, so ist nach der Stoner-Sommerfeldschen Theorie für $La^{++}$ und für die ihm homologen Ionen $Ce^{+++}$ und $Pr^{++++}$ ein $f_{5/2}^2$-Grundterm zu erwarten. Diesem Zustand entspricht nach der Formel (7) die Magnetonenzahl $p = 12{,}7$. Tatsächlich ergaben [1]) Cabreras Messungen an $Ce^{+++}$ $p = 11{,}4$ und St. Meyers Messungen an $Pr^{++++}$ $p = 13{,}8$, was dem eben berechneten Werte nahe liegt.

[1]) St. Meyer, Phys. ZS. **26**, 51, 1925. Meyers Angaben über ältere Messungsergebnisse lassen vermuten, daß die für $Pr^{++++}$-Ionen angegebene Magnetonenzahl 13,8 überschätzt sein konnte und durch Anwesenheit der $Pr^{++++}$-Ionen vorgetäuscht war.

# Über die kinetische und elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur eines Gases.

Von **E. Wertheimer** in Bielefeld.

(Eingegangen am 18. April 1925.)

Befindet sich ein Gas in einem geschlossenen Gefäß, so setzt sich die Gesamtenergie des Zustandes, welche nach dem zweiten Hauptsatz bei gegebenem Volumen zur Definition der Temperatur dienen kann, aus der Körperenergie der Molekeln und der Strahlungsenergie innerhalb des Gefäßes zusammen. Man kann versuchen, die thermodynamische Temperatur des Gases durch eine der beiden Energiegrößen, entweder kinetisch durch die Körperenergie oder elektromagnetisch durch die Strahlungsenergie, zu definieren. Es wird gezeigt, daß nur der letztere Weg zum Ziele führt, obwohl die Strahlungsenergie quantitativ gar nicht ins Gewicht fällt. Ein beliebiges Medium besitzt die thermodynamische Temperatur $T$, wenn es mit schwarzer Strahlung der Temperatur $T$ im Gleichgewicht steht, woraus sich ohne weiteres die elektromagnetische Definition der Temperatur herleiten läßt. Die entwickelte Theorie wird auf einige Probleme angewendet und es wird gezeigt, daß sich die üblichen, auf der kinetischen Gastheorie beruhenden Anschauungen ändern.

§ 1. Thermodynamische Definitionsgleichungen. In einem Gefäß von der Größe $V$ befinde sich die Masseneinheit einer Substanz im gasförmigen Zustand [1]). Dann ist erfahrungsgemäß in allen Fällen auch Strahlungsenergie in dem Gasraum vorhanden. Man unterscheide zwischen dem mechanischen System 1, dargestellt durch die $N$ Molekeln der Substanz, und dem elektromagnetischen System 2, dargestellt durch die Strahlungsenergie, und bezeichne die Zustandsgrößen der beiden Systeme wie folgt:

Die Körperenergie $U$ stelle die gesamte (kinetische und potentielle) Energie, welche die Molekeln infolge von intramolekularen und translatorischen Bewegungen besitzen, vor. Der mechanische Druck der Molekeln gegen die Grenzfläche sei $p_1$. Das elektromagnetische System besitze die Strahlungsenergie $Vu$ und bewirke einen Strahlungsdruck $p_2$ gegen die Flächeneinheit des Gefäßes. Dann ist die Gesamtenergie des kombinierten Systems (1 und 2)

$$E = U + Vu,$$

und der Gesamtdruck

$$p = p_1 + p_2$$

[1]) Volumen $V$ und spezifisches Volumen $v$ sind demnach identisch.

und der Zusammenhang zwischen diesen Größen und der thermodynamischen Temperatur wird durch die Entropiegleichung

$$dS = \frac{dE + pdV}{T}$$

vermittelt. Das kombinierte System ist im Gleichgewicht[1]), wenn bei Ausschluß des Wärmeaustausches mit anderen Systemen die Bedingung erfüllt ist:

$$\delta S = \frac{\delta E + p\delta V}{T} = 0. \tag{1}$$

Es braucht dies jedoch nicht notwendig das absolut stabile Gleichgewicht zu sein. Wir sehen voraus, daß das letztere vorhanden ist und benennen alsdann die Gleichung (1) die thermodynamische Stabilitätsbedingung und die Temperatur $T$ die thermodynamische Temperatur des Gasraums.

Wenn man ein jedes der beiden Systeme (1 und 2) für sich betrachten will, so ist zu berücksichtigen, daß sie nicht unabhängig voneinander sind. Es rührt dies erfahrungsgemäß davon her, daß die Molekeln einer jeden Substanz Strahlungsenergie einzelner individueller Schwingungszahlen absorbieren und emittieren, wobei ein Wärmeaustausch zwischen den beiden Systemen stattfindet. Die Entropie des kombinierten Systems setzt sich demnach nicht etwa additiv aus den Einzelentropien der beiden isoliert gedachten Systeme zusammen[2]). Man erhält vielmehr im allgemeinen einen verschiedenen Wert für das Maximum der Entropie eines jeden Systems, je nachdem man es mit dem anderen System verbunden oder isoliert betrachtet.

Wir setzen zunächst die beiden Systeme als miteinander verbunden voraus, wie es in der Natur der Fall ist. Dann ist im Gleichgewichtszustand des kombinierten Systems auch jedes der beiden Einzelsysteme für sich im Gleichgewicht. Hierzu ist auch notwendig, daß im Mittel ebensoviel Strahlungsenergie von den Molekeln emittiert wie absorbiert wird. Es gilt alsdann für das mechanische System die Beziehung:

$$\delta S_1 = \frac{\delta U + p_1 \delta V}{T_1} = 0, \tag{2}$$

welche wir als kinetische Stabilitätsbedingung des kombinierten Systems bezeichnen wollen. Ebenso bedeutet die Beziehung

$$\delta S_2 = \frac{\delta (Vu) + p_2 \delta V}{T_2} = 0 \tag{3}$$

[1]) Vgl. M. Planck, Thermodynamik, 6. Aufl., § 148—150.

[2]) Vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 2. Aufl., § 118, S. 116, Anm., ferner das spätere Kapitel 6.

die elektromagnetische Stabilitätsbedingung des kombinierten Systems. Die Temperaturen ($T_1$ und $T_2$) benennen wir entsprechend die kinetische und elektromagnetische Temperatur des kombinierten Systems (des Gasraums). Als Gleichgewichtsbedingung zwischen den beiden Systemen setzen wir vorläufig an:

$$T_1 = T_2, \tag{4}$$

wofür wir später eine allgemeinere Beziehung einführen werden.

Wir denken uns nun weiter jedes der beiden Systeme von dem anderen isoliert, also etwa in einem separaten Gefäß von der Größe $V$ befindlich. Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung für das mechanische System

$$\delta \Sigma_1 = \frac{\delta U + p_1 \delta V}{\Theta_1} = 0 \tag{5}$$

und für das elektromagnetische System

$$\delta \Sigma_2 = \frac{\delta (V u) + p_2 \delta V}{\Theta_2} = 0. \tag{6}$$

Wir benennen die Gleichungen (5) und (6) die kinetische und elektromagnetische Stabilitätsbedingung und die Temperaturen $\Theta_1$ und $\Theta_2$ die kinetische und elektromagnetische Temperatur der isoliert gedachten Systeme.

Zusammenfassend kann man sagen:

Bei einem von einem Gas erfüllten Raum (einem Gasraum) kann man zwischen drei verschiedenen Energiegrößen $E$, $U$ und $Vu$ und dementsprechend zwischen drei verschiedenen Temperaturen $T$, $T_1$ und $T_2$ unterscheiden. Jede der sechs Zustandsgrößen hat einen realen, thermodynamisch definierbaren Sinn. Außerdem läßt sich einem bestimmten Wert von $U$ bzw. $Vu$ eine Temperatur $\Theta_1$ bzw. $\Theta_2$ zuordnen. Diese beiden Größen $\Theta_1$ und $\Theta_2$ haben jedoch nur eine ideale Bedeutung.

§ 2. Die Gleichgewichtsbedingungen. Aus dem vorigen Kapitel ist zu entnehmen, daß die thermodynamische Stabilitätsbedingung (1)

$$\delta S = 0$$

drei verschiedene Gleichgewichtsbedingungen in sich schließt. Das war auch a priori zu erwarten. Denn zur Stabilität eines aus zwei Systemen bestehenden Mediums gehört es offenbar, daß jedes der beiden Systeme in sich und die beiden Systeme miteinander im Gleichgewicht sind. Wir wollen diese drei Bedingungen im folgenden diskutieren.

a) Die kinetische Stabilität des Gases ist bei Erfüllung der Gleichung (2)

$$\delta S_1 = 0$$

vorhanden und kann auch durch das Vorhandensein der kinetischen Temperatur $T_1$ definiert werden. Nach der anschaulichen Interpretation der statistischen Theorie ist sie dadurch gekennzeichnet, daß die Körperenergie $U$ in der wahrscheinlichsten Weise auf die Molekeln — bei gleichzeitiger wahrscheinlichster Verteilung der Molekeln im Raum — verteilt ist. Die Untersuchung dieses Zustandes bildet bekanntlich eines der theoretischen Hauptprobleme der kinetischen Gastheorie. Allerdings kommt, streng genommen, daselbst gar nicht die Größe $S_1$ der Gleichung (2), sondern die Größe $\Sigma_1$ der Gleichung (5) zur Betrachtung, da es üblich ist, die Strahlungsenergie auszuschalten und ein isoliertes mechanisches System ins Auge zu fassen [1]). Auch wird dabei nicht die Erfahrungstatsache berücksichtigt, daß die Gleichung (2) bestehen kann, ohne daß die Verteilung der Strahlungsenergie $Vu$ auf die verschiedenen Wellenlängen die absolut stabile ist. Bei zwei verschiedenen, nur durch eine feste Wand getrennten Gasen [2]) bedeutet dies, daß die Gase im Wärmeleitungsgleichgewicht stehen können, ohne im Strahlungsgleichgewicht zu sein. Hierauf wird später noch näher eingegangen werden.

b) Die elektromagnetische Stabilität des Gases oder besser des Gasraums ist durch die Gleichung (3)

$$\delta S_2 = 0$$

bzw. die elektromagnetische Temperatur $T_2$ definiert und ist nach der statistischen Anschauung vorhanden, wenn die Verteilung der Strahlungsenergie $Vu$ auf die verschiedenen Schwingungszahlen die wahrscheinlichste ist. Dies wird nach der Strahlungstheorie der Fall sein, wenn sich der Gasraum mit schwarzer Strahlung im Gleichgewicht befindet. Man kann demnach die elektromagnetische Temperatur $T_2$ zweier Gasräume dadurch vergleichen, daß sie mit ein und demselben schwarzen Körper im Strahlungsgleichgewicht sind. Sie sind dann auch miteinander im Strahlungsgleichgewicht. Hierbei können sie räumlich getrennt sein. Deshalb läßt sich nicht ohne weiteres sagen, ob mit dem Strahlungsgleichgewicht zweier Medien in allen Fällen auch das Wärmeleitungsgleichgewicht verknüpft ist. Dies wird später noch untersucht werden.

c) Das Gleichgewicht zwischen Körperenergie und Strahlungsenergie ist in einem Gasraum dann vorhanden, wenn sich im Mittel keine Energie der einen Art in Energie der anderen Art umwandelt. Dies wird der Fall sein, wenn bei einem gegebenen Wert der

[1]) Vgl. z. B. M. Planck, l. c., § 132. Es läßt sich nur die Gleichung (5) zur Planckschen Gleichung (186) in Beziehung setzen.

[2]) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, I. Teil, S. 52/53; II. Teil, S. 16, § 8.

Körperenergie ein bestimmter Wert der Strahlungsenergie vorhanden ist, der jedoch noch vom spezifischen Volumen $v$ des Gases abhängig sein wird. Berücksichtigt man, daß ein Gas kein schwarzer Körper ist und demnach nicht die Strahlungsenergie aller, sondern vielmehr nur einzelner individueller Frequenzen $u_\nu$ absorbiert und emittiert, so lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$U = f(u_\nu, v) \tag{7}$$

welche an die Stelle der speziellen Form (4) treten soll [1]).

Die Gleichung (7) ist unabhängig von irgendwelchen Hypothesen über die Vorgänge bei der Emission und Absorption. Denn ob die betreffenden Prozesse quantenhaft oder stetig, auf freien Weglängen oder bei Zusammenstößen erfolgen, in jedem Falle wird die Zahl bzw. die Intensität der Vorgänge und damit die Körperenergie von der Größe der Strahlungsenergie und der Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit abhängig sein.

Es läßt sich nun ohne weiteres ersehen, daß die Gleichgewichtsbedingungen $a$, $b$ und $c$ voneinander nicht unabhängig sind. Wenn die Gleichungen

$$T_1 = T \quad \text{und} \quad T_2 = T$$

erfüllt sind, so ist damit ohne weiteres auch

$$T_1 = T_2,$$

so daß die Gleichgewichtsbedingung $c$, sei es in der speziellen Form (4) oder der allgemeinen Form (7), in den beiden anderen bereits enthalten ist. Indem man auf diese überflüssige Gleichung verzichtet, genügt es zu sagen, daß beim Vorhandensein der durch die Gleichung (1) definierten thermodynamischen Temperatur $T$ die beiden durch die Gleichungen (2) und (3) definierten kinetischen und elektromagnetischen Temperaturen $T_1$ und $T_2$ stets denselben Wert wie $T$ besitzen. Handelt es sich um zwei Gasräume, so lautet die entsprechende Behauptung, daß zwei im thermischen Gleichgewicht stehende Räume stets im Wärmeleitungs- und Strahlungsgleichgewicht sind. Das heißt, bei gleichem $T$ zweier Räume sind auch $T_1$ und $T_2$ in beiden Räumen die gleichen.

---

[1]) Die analytische Form der Gleichung (7) ist für den denkbar einfachsten Fall von ruhenden, stetig absorbierenden und stetig emittierenden Planckschen Resonatoren, wenn sie sich gegenseitig nicht beeinflussen, also von $v$ unabhängig sind, bekanntlich:

$$\frac{U}{N} = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \cdot u_\nu. \tag{7'}$$

Über den Zusammenhang der Gleichung (7') mit der Gleichung (4) vgl. M. Planck, Wärmestrahlung, 1. Aufl., § 123—126.

§ 3. **Problemstellung.** Die Frage nach der Zulässigkeit der kinetischen und elektromagnetischen Definition der thermodynamischen Temperatur, welche das Thema der vorliegenden Arbeit bildet, kommt nun darauf hinaus, zu untersuchen, ob sich die am Schluß des vorigen Kapitels aufgestellten Sätze umkehren lassen, d. h. ob man die folgenden Behauptungen aufstellen darf:

Zwei Gasräume sind in allen Fällen im thermischen Gleichgewicht, wenn sie im Wärmeleitungsgleichgewicht stehen, d. h. bei gleichem $T_1$[1]). Und zwei Gasräume sind in allen Fällen im thermischen Gleichgewicht, wenn sie im Strahlungsgleichgewicht stehen, d. h. bei gleichem $T_2$.

Die Behauptungen werden dann erlaubt sein, wenn für einen jeden Gasraum die Gleichungen

$$T = f(U, v) = T_1 \tag{8}$$

und

$$T = F(u, v) = T_2 \tag{8a}$$

zulässig sind, welche die thermodynamische Temperatur $T$ kinetisch, d. h. durch die Körperenergie, bzw. elektromagnetisch, d. h. durch die Strahlungsenergie, definieren. Es wird daher die Aufgabe gestellt, zu untersuchen, ob sich die thermodynamische Temperatur als abhängige Variable herleiten läßt aus dem Wert der betreffenden Energiegröße $U$ bzw. $u$ und dem spezifischen Volumen $v$. Es ist leicht zu sehen, wie das Problem mathematisch zu behandeln ist:

Aus der Gleichung (1) ergibt sich nach den Regeln der Thermodynamik die Beziehung

$$T = \varphi(E, v), \tag{9}$$

welche die Gesamtenergie[2])

$$E = U + vu \tag{10}$$

anstatt der in den Gleichungen (8) und (8a) erscheinenden Teilenergien enthält. Eliminiert man die eine davon mit Hilfe der Gleichung (7),

$$U = f(u, v),$$

so hat man

$$E = \psi(U, v) \tag{11}$$

bzw.

$$E = \chi(u, v) \tag{11a}$$

und kann die Gleichung (9) in die Gleichung (8) bzw. (8a) überführen. Auf eine solche Elimination läuft demnach unsere Aufgabe hinaus. Wir wollen jedoch nicht den mathematischen Weg einschlagen, sondern die

[1]) Vgl. L. Boltzmann, l. c. I. Teil, S. 51—53; O. E. Meyer, Gastheorie, 2. Aufl., S. 62—63; W. Nernst, Theor. Chemie, 6. Aufl., S. 205.

[2]) Wir ersetzen das Volumen $V$ durch das damit identische spezifische Volumen $v$. Vgl. S. 596, Anm.

Lösung des Problems aus der Erfahrung entnehmen, indem wir von einigen in der Planckschen Strahlungstheorie angegebenen Tatsachen Gebrauch machen. Dies soll im nächsten Kapitel geschehen.

§ 4. Absolut stabiles, stabiles, quasi stabiles und metastabiles Gleichgewicht. Die Erfahrungssätze, welche für das Problem in Betracht kommen, lauten in der von Planck benutzten Darstellungsweise etwa wie folgt:

Ist ein Medium für irgend eine Farbe diatherman — eine Voraussetzung, die bei einem jeden Gaszustand erfüllt ist —, so läßt sich die Gesamtenergie $E$ der Gleichung (10) beliebig auf die beiden Summanden, die Körperenergie $U$ und die Strahlungsenergie $vu$ verteilen, ohne daß das thermodynamische Gleichgewicht unmöglich wird [1]). Bei gegebenem $E$ und $v$ gibt es demnach unendlich viele stabilen Zustände, die sich nur durch ihre Entropie unterscheiden. Der absolut stabile Zustand (das absolute Maximum der Entropie), dessen Vorhandensein ausdrücklich bei der Gleichung (1) zur Bedingung gemacht wurde, stellt sich dann ein, wenn sich das Medium mit einem schwarzen Körper im stationären Strahlungsaustausch befindet [2]). Wir wollen diese Sätze unter Benutzung der anschaulichen thermodynamischen Formeln darstellen.

Wir nehmen an, der betrachtete Gasraum befinde sich zunächst im absolut stabilen Zustand. Dann sind die Gleichungen (1), (2), (3) und (7)

$$\delta S = 0, \quad \delta S_1 = 0, \quad \delta S_2 = 0, \quad U = f(u_\nu, v)$$

erfüllt. Die Wände des Untersuchungsgefäßes und das Gas selbst seien nun für irgend eine Farbe, etwa, um die Begriffe zu fixieren, für blaues Licht diatherman. Dann kann man dem Innern des Gefäßes eine beliebige Menge Strahlungsenergie der betreffenden Farbe zuführen, ohne die kinetische Stabilität

$$\delta S_1 = 0$$

und das Gleichgewicht zwischen Körperenergie und Strahlungsenergie,

$$U = f(u_\nu, v),$$

zu stören. Diese beiden Gleichungen bleiben demnach erfüllt, und die darin enthaltenen Zustandsgrößen behalten ihren ursprünglichen Wert bei. Dagegen ist die spektrale Verteilung der Strahlungsenergie wegen des Überschusses von blauem Licht nicht mehr die wahrscheinlichste, d. h. die Strahlungsentropie $S_2$ und die Gesamtentropie $S$ besitzen nicht mehr den Maximalwert. Will man die in der angegebenen Weise her-

[1]) M. Planck, l. c. § 27.
[2]) Ebenda, § 48.

stellbaren Zustände durch die thermodynamischen Formeln (1), (2), (3) und (7) charakterisieren, so hat man

$$\delta S \neq 0, \quad \delta S_1 = 0, \quad \delta S_2 \neq 0, \quad U = f(u_\nu, \nu),$$

da der Nullwert, wie in Kapitel 1 stipuliert, nur für das absolute Maximum der betreffenden Größe benutzt werden soll.

Die betreffenden Zustände sind dauernd existenzfähig und völlig stabil. Sie können nicht von selbst in den absolut stabilen Zustand übergehen.

Handelt es sich um zwei in Berührung befindliche Gasräume $a$ und $b$, für welche die vorstehenden Formeln gelten, so bedeutet dies, daß sie im Wärmeleitungsgleichgewicht stehen, ohne im Strahlungsgleichgewicht zu sein. Es ist wegen der Gleichung (2) alsdann

$$(T_1)_a = (T_1)_b,$$

während sich die Temperaturen $T$ und $T_2$ der beiden Medien $a$ und $b$ gar nicht vergleichen lassen. Es gilt solches auch bereits, wenn nur eines der beiden Medien einen Gasraum darstellt und Überschuß von Licht irgendwelcher Farben enthält. Es möge dies an einem aus der Natur genommenen Beispiel gezeigt werden.

Wir betrachten die Luftschicht unmittelbar über einem Schneefeld bei intensiver Sonnenstrahlung. Diejenigen Frequenzen des Sonnenlichtes, für welche die Luft nicht diatherman ist, mögen, wie wir zur Vereinfachung annehmen wollen, bereits durch Absorption beim Durchgang durch die Atmosphäre ausfiltriert sein, so daß von den Luftmolekeln im Mittel nicht mehr Strahlungsenergie $u_\nu$ absorbiert als emittiert wird und die Gleichung (7) erfüllt ist. Hat der Schnee etwa die Temperatur $-3^0$ C, so ist infolge Wärmeleitung auch in der angrenzenden Luftschicht die gleiche kinetische Temperatur

$$T_1 = 270^0 \text{ abs.} = -3^0 \text{ C (angenähert)}$$

vorhanden [1]). Eine elektromagnetische oder thermodynamische Temperatur der Luftschicht läßt sich dagegen nicht definieren. Wenn man aber der Luft wirklich eine Temperatur $T_2$ oder $T$ zuordnen wollte, so würde man sicherlich nicht zu dem Resultat kommen, daß sie trotz der beliebig starken intensiven Sonnenstrahlung ebenso wie $T_1$ unter dem Gefrierpunkt liegt.

[1]) Diese kinetische Temperatur tritt bei Luftbewegung (Wind) als Windkälte in Erscheinung. Für die Kältewirkung des Windes auf einen Körper kommen dabei allerdings außerdem noch andere Ursachen (Windstärke, Verdunstung von Feuchtigkeit usw.) in Betracht.

Hiermit können wir die in Kapitel 3 aufgeworfene Frage, ob sich die thermodynamische Temperatur $T$ kinetisch, d. h. durch die Körperenergie $U$ definieren läßt, beantworten. Die Frage ist zu verneinen. Denn die dargestellten stabilen Zustände besitzen bei gegebenem $U$ und $v$ nur eine Temperatur $T_1$, aber weder eine Temperatur $T$ noch wegen des Überschusses von Licht einzelner Farben einen bestimmten Wert von $E$, so daß die Gleichungen (8) und (11)

$$T = f(U, v) = T_1, \qquad E = \psi(U, v)$$

nicht zulässig sind. Oder anders ausgedrückt, man kann die Gesamtenergie

$$E = U + vu$$

beliebig [1]) auf die beiden Summanden stabil verteilen [2]), so daß sich $E$ als Funktion von $U$ und $v$ nicht eindeutig darstellen läßt.

Von den unendlich vielen stabilen Zuständen verschiedener Entropie $S$, die sich bei gegebenem $E$ und $v$ herstellen lassen, ist ein einziger Zustand dadurch ausgezeichnet, daß er das absolute Entropiemaximum besitzt und damit der Gleichung (1)

$$\delta S = 0$$

genügt. Um ihn zu erhalten, ist es erfahrungsgemäß notwendig und hinreichend, daß der Gasraum mit einem schwarzen Körper im stationären Strahlungsaustausch steht, was am einfachsten durch schwarze Wände des Untersuchungsgefäßes erreicht wird. Alsdann geht jeder stabile Zustand spontan in den absolut stabilen über. Der Vorgang läßt sich mit Hilfe unserer thermodynamischen Formeln wie folgt erklären:

Das Gleichgewicht mit dem schwarzen Körper hat für den Gasraum nach den Anschauungen der Strahlungstheorie zur Folge, daß die spektrale Verteilung der Strahlungsenergie

$$vu = v\int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu$$

die absolut stabile wird, wie es durch die Gleichung (3)

$$\delta S_2 = 0$$

verlangt wird. Es ist demnach die Strahlungsenergie $\mathfrak{u}$ einer jeden einzelnen Frequenz durch den Wert der gesamten räumlichen Strahlungsenergie $u$ gegeben. Schreibt man nun mit Benutzung der Gleichung (7) für die Gesamtenergie

$$E = U + vu = f(\mathfrak{u}_1, v) + v\int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu, \qquad (11\,b)$$

[1]) Innerhalb gewisser Grenzen.

[2]) Vgl. M. Planck, l. c. § 27.

so gibt es auch nur einen einzigen Wert von $E$, der sich einem gegebenen Wert von $vu$ zuordnen läßt. Die Gleichung (11 b) stellt demnach die in Kapitel 3 verlangte Gleichung (11 a) dar, welche es gestattet, die Gleichung (9) in die Gleichung (8 a) überzuführen. Das bedeutet jedoch, daß die elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur zulässig und die thermodynamische Temperatur $T$ in allen Fällen der elektromagnetischen Temperatur $T_2$ gleich ist.

Die Richtigkeit dieses Satzes wird im übrigen bereits vielfach bei Strahlungsproblemen stillschweigend vorausgesetzt, nämlich immer dann, wenn man aus der von einem Medium ausgesandten Strahlung einen Rückschluß auf seine Temperatur zieht. Bedient man sich bei der Temperaturmessung der schwarzen Hohlraumstrahlung, so sind überdies die Temperaturen $T$, $T_2$ sowie auch $\Theta_2$ der Gleichung (6) ohne weiteres identisch.

Stehen zwei verschiedene Gasräume mit ein und demselben schwarzen Körper im Strahlungsgleichgewicht, so sind sie auch im thermischen Gleichgewicht. Bringt man sie in unmittelbare Berührung miteinander, so sind sie auch im Wärmeleitungsgleichgewicht.

Zurückkehrend zur Betrachtungsweise des Kapitels 2, kann man über die Abhängigkeit der drei Gleichgewichtsbedingungen eines absolut stabilen Zustandes voneinander nunmehr das Folgende sagen:

Von den drei Gleichungen, welche eine thermodynamische Temperatur charakterisieren, nämlich

$$T_1 = T, \quad T_2 = T, \quad T_1 = T_2,$$

ist die Gleichung

$$T_2 = T$$

hinreichend und notwendig. Die beiden anderen sind implizite in ihr enthalten. Denn sobald die Strahlungsenergie in der für den betrachteten Zustand wahrscheinlichsten Weise spektral verteilt ist und damit definitionsgemäß von einer Temperatur $T_2$ gesprochen werden darf, ist in allen Fällen auch die Gleichung (7)

$$U = f(\mathfrak{u}_r, v)$$

und die spezielle Form dieser Gleichung,

$$T_1 = T_2,$$

erfüllt. Handelt es sich um zwei Substanzen $a$ und $b$, so sind sie bei Erfüllung der Beziehung

$$T_{2a} = T_b$$

im thermischen Gleichgewicht.

Dies braucht dagegen bei Erfüllung der Gleichung

$$T_{1a} = T_b$$

nicht der Fall zu sein. Es gilt zwar auch dann für die Substanz $a$

$$U = f(u_\nu, v),$$

aber es braucht keine Temperatur $T_{2a}$ zu existieren. In diesem Fall läßt sich die Gleichung (7) nicht durch die spezielle Form (4) ersetzen, und man hat, wenn man über $T_{2a}$ etwas aussagen will:

$$T_{2a} \neq T_b.$$

Hiermit sind die in Kapitel 3 aufgeworfenen Fragen beantwortet.

Es haben nun außer den bisher behandelten stabilen und absolut stabilen Zuständen noch einige weitere Zustände praktisches und theoretisches Interesse. Da sie sich gleichfalls durch die oben benutzten thermodynamischen Formeln darstellen lassen, sei gestattet, sie kurz zu behandeln.

Das zur Betrachtung stehende Gas befinde sich in einem Untersuchungsgefäß aus Glas, so daß das Tageslicht hineinfallen kann. Es ist alsdann ein Überschuß von Strahlungsenergie aller Tageslichtfrequenzen in dem Gefäß vorhanden, so daß weder eine Temperatur $T_2$ noch eine Temperatur $T$ vorhanden ist. Wenn man trotzdem dem Gas eine Temperatur zuordnet, so versteht man darunter die von der Strahlungsenergie unabhängige kinetische Temperatur $\Theta_1$ der Gleichung (5), welche die Molekeln durch Wärmeleitung an der Glaswand annehmen, oder die Temperatur, welche ein Thermometer in dem Gefäß anzeigt. Es spielen sich jedoch noch folgende Vorgänge in dem Gefäß ab:

Das Tageslicht wird im allgemeinen auch Strahlungsenergie solcher Frequenzen enthalten, für welche das Gas Absorptionsvermögen besitzt ($u_\nu$). Dies hat zur Folge, daß die Gleichung (7)

$$U = f(u_\nu, v)$$

nicht erfüllt ist, daß sich vielmehr aus dem Überschuß von $u_\nu$ dauernd kleine Mengen Strahlungsenergie in Körperenergie umwandeln, welch letztere dann durch Leitung wieder an die Gefäßwände abgegeben wird. Man kann demnach nur von einem quasi stabilen Zustande sprechen. Er ist durch die Formeln

$$\delta S \neq 0, \quad \delta S_2 \neq 0, \quad U \neq f(u_\nu, v)$$

und

$$\delta \Sigma_1 = 0 \text{ [sehr angenähert]}^1)$$

gekennzeichnet.

[1]) Die Verwendung der Gleichung (5) erscheint hier richtiger als die Verwendung der Gleichung (2).

Schließlich kann noch der Fall eintreten, daß auch die letzte der Gleichungen, nämlich die Gleichung (5)

$$\delta \Sigma_1 = 0,$$

nicht mehr erfüllt ist, wenigstens wenn man, wie es hier stets geschieht, den Nullwert nur für das absolute Maximum benutzt. Man hat dann den metastabilen Zustand, wie er z. B. beim übersättigten Dampf realisiert ist. Damit er zustande kommt, ist, abgesehen von gewissen experimentellen Vorsichtsmaßregeln, eine bestimmte Bedingung zwischen spezifischem Volumen und kinetischer Temperatur zu erfüllen [1]). Es können dabei die Gleichungen (3) und (7) gültig oder ungültig sein, je nachdem das Untersuchungsgefäß schwarze Wände besitzt oder nicht [2]).

Sieht man von diesen speziellen Zuständen ab, so kann man zusammenfassend das Folgende sagen:

Befindet sich ein sich selbst überlassenes Gas in einem Untersuchungsgefäß, so stellt sich spontan eine kinetische Temperatur $T_1$ entsprechend der Gleichung (2)

$$\delta S_1 = 0$$

her. Streng gilt dies allerdings nur, wenn die Gleichung (7)

$$U = f(u_\nu, \nu)$$

sich erfüllen läßt. Es wird der Fall sein, wenn in das Gefäß kein Licht höherer Temperatur der Frequenzen, welche das Gas absorbiert, hineinfällt. Alsdann ist der Zustand stabil. Er geht in den absolut stabilen Zustand über, wenn die Gleichung (3)

$$\delta S_2 = 0$$

gültig wird. Dies können die Molekeln des Gases nicht von selbst bewirken. Es tritt vielmehr nur dann und immer dann ein, wenn sich der Gasraum mit einem schwarzen Körper im stationären Strahlungsaustausch befindet. Hieraus ergibt sich das merkwürdige Resultat, daß sich die thermodynamische Temperatur eines Gasraums nicht durch die Eigenschaften der Gasmolekeln, sondern durch die Eigenschaften eines fremden schwarzen Körpers herstellt.

Wie man sieht, führen die Überlegungen der Strahlungstheorie über die mechanische Theorie der Wärme und die kinetische Theorie der Gase hinaus. Von der quantitativ ganz bedeutungslosen Strahlungsenergie hängt es ab, ob eine thermodynamische Temperatur $T$ und ein absolut

[1]) Das spezifische Volumen muß kleiner sein als der zu der vorhandenen Temperatur gehörige Sättigungswert.

[2]) Bei schwarzen Wänden ist die vorstehende Gleichung (5) durch die Gleichung (2) zu ersetzen.

stabiler Zustand $\delta S = 0$ vorhanden sind oder nicht. Hierbei ist der Begriff eines schwarzen Körpers erforderlich, der bei der Behandlung des Problems durch die anderen erwähnten Theorien gar nicht zur Berücksichtigung gelangt. Diese speziell von der kinetischen Theorie abweichende Anschauung bringt naturgemäß auch manche abweichenden Folgerungen mit sich, wie in dem späteren Kapitel 7 an einigen Beispielen gezeigt werden soll. Zunächst sei jedoch gestattet, noch etwas näher auf die elektromagnetischen Temperaturgrößen einzugehen.

§ 5. Über die elektromagnetischen Zustandsgrößen des Gasraums. Es wurde im vorigen Kapitel darauf hingewiesen, daß die absolut stabile Verteilung der Strahlungsenergie in dem Gasraum

$$\delta S_\mathfrak{s} = 0$$

und die elektromagnetische Temperatur $T_\mathfrak{s}$ durch die Eigenschaften eines fremden schwarzen Körpers herbeigeführt werden. Diese Eigenschaften bestehen darin, daß ein solcher Körper schwarze Strahlung seiner Eigentemperatur in den Gasraum hineinstrahlt, und daß er alle auf ihn auffallenden Strahlen absorbiert. Der stationäre Strahlungsaustausch ist dann erreicht, wenn der schwarze Körper aus dem Gasraum schwarze Strahlung zurückempfängt. Hieraus ergibt sich als Bedingung für den absolut stabilen Zustand des Gasraums zunächst, daß sowohl die Ausstrahlung als auch die Einstrahlung der schwarzen Wände des Gefäßes im Mittel

$$\pi K = \frac{c}{4} \cdot a T^4 \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2 \text{sec}} \tag{12}$$

betragen muß [1]). Die spektrale Verteilung wird erfahrungsgemäß durch das Plancksche Gesetz

$$\frac{c}{4} a T^4 = \frac{c}{4} \int_0^\infty \frac{8 \pi \nu^3 h}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \tag{12a}$$

richtig dargestellt [2]).

Man kann nun aus den Gleichungen (12) und (12a) auch eine Bedingung für eine Zustandsgröße des Gasraums selbst herleiten. Da sich bei einem stationären Zustand keine Strahlungsenergie an der Gefäßwand ansammeln darf, so stellen die Gleichungen (12) und (12a) gleichzeitig die Aus- und Einstrahlung der Oberfläche des Gasraums dar. Da die

---

[1]) Vgl. M. Planck, l. c. § 64.

[2]) Es vereinfacht die Darstellung, wenn die Gefäßwände als schwarz angenommen werden, weil dann nur Emission und Absorption, nicht auch Reflexion und Zerstreuung in Betracht kommen.

Betrachtung ebenso für eine flüssige und feste Substanz gilt, hat man ganz allgemein den Satz: ein beliebiges Medium besitzt immer dann und nur dann eine thermodynamische Temperatur $T$, wenn die Aus- und Einstrahlung seiner Oberfläche den Gleichungen (12) und (12a) entspricht[1]).

Um weiter die räumliche Strahlungsenergie des Mediums mit der elektromagnetischen Temperatur $T_2$ in Verbindung zu bringen, braucht man nur zu beachten, daß sich die Strahlungsenergie einer jeden Frequenz in einem beliebigen Medium um den Kubus des Brechungsindex $n$ gegenüber dem Vakuum vergrößert[2]) und erhält

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, dv = \int_0^\infty \frac{8\pi v^3 n^3 h}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{hv}{kT_2}} - 1}\, dv. \tag{13}$$

Da der Brechungsindex erfahrungsgemäß vom spezifischen Volumen abhängt, ist hiermit

$$u = F(v, T_2) \tag{13a}$$

dargestellt. Aber diese Gleichung (13) erscheint für den absolut stabilen Zustand irreführend, wenn man unter dem Brechungsindex einer jeden Frequenz die aus irreversibler Durchstrahlung des Mediums gewonnenen experimentellen Werte versteht, da solche für den absolut stabilen Zustand nicht maßgebend sein können. Ohne auf diese Frage näher einzugehen, wird man jedenfalls das Folgende behaupten dürfen:

Bei einem beliebigen Medium, das ponderable Materie im gasförmigen Aggregatzustand enthält, sind die elektromagnetischen Erscheinungen durch die allgemeinen Maxwellschen Gleichungen[3])

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{D}{c} \dot{\mathfrak{E}}, \quad \operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathfrak{H}}$$

bestimmt. Durch sie ist in Verbindung mit der Gleichung (12a), durch welche der Randwert des Feldes für eine jede Frequenz gegeben ist, die räumliche Strahlungsenergie sowohl spektral als auch integral als Funktion der elektromagnetischen Temperatur und des spezifischen Volumens festgelegt. Um den analytischen Ausdruck der betreffenden Gleichungen zu finden, wird es erforderlich sein, auf die sich in dem Medium infolge der

[1]) Unter Aus- und Einstrahlung der Oberfläche soll nicht etwa die von der Substanz emittierte und absorbierte Energie verstanden werden, sondern die gesamte Strahlung, welche von der Oberfläche ausgeht und auf die Oberfläche fällt. Sie schließt auch die Energie solcher Frequenzen in sich, für welche die Substanz kein Emissions- und Absorptionsvermögen besitzt.

[2]) Vgl. M. Planck, l. c. § 165.

[3]) Nicht durch die Vakuumgleichungen, worauf ausdrücklich hingewiesen sei.

Zusammenstöße abspielenden Elementarprozesse näher einzugehen [1]). Hierzu sind die Erweiterungen der Maxwellschen Theorie, wie sie in den Anschauungen von H. A. Lorentz, Planck, Bohr und Compton-Debye vorliegen, in Betracht zu ziehen.

Diese Untersuchung liegt jedoch außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit.

**§ 6. Über die Entropie der kombinierten und isolierten Systeme.** Wir wollen uns noch mit einem Problem beschäftigen, das bereits kurz in Kapitel 1 berührt wurde, nämlich mit der Frage, ob das absolute Maximum (Index $m$) der Entropie eines jeden Systems (1 und 2) bei der Kombination mit dem anderen System den gleichen Wert besitzt, wie im isoliert gedachten Zustand. Für das elektromagnetische System läßt sich die Frage ohne weiteres beantworten. Bei einem gegebenen Wert von $u$ und $v$ ist, wie bereits in Kapitel 1 ohne Beweis behauptet wurde, in allen Fällen

$$S_{2\,m} \neq \Sigma_{2\,m}.$$

Um dies zu beweisen, vergegenwärtigen wir uns, daß die Größe $\Sigma_{2\,m}$ nach Definition [Gleichung (6)] nichts anderes darstellt, als die Entropie der schwarzen Strahlung, die sich integral und spektral in bekannter Weise aus den Beziehungen

$$r\,a = v\,a\,\Theta_2^4 = v \int_0^\infty \frac{8\,\pi\,\nu^3\,h}{c^3} \frac{1}{e^{k\,\frac{h\,\nu}{\Theta_2}} - 1}\,d\nu$$

berechnen läßt, und zeigen, daß die Verteilung der Strahlungsenergie in einem Gasraum von der normalen Verteilung des Planckschen Gesetzes abweicht.

Für den Fall der irreversiblen Durchstrahlung eines Gasraums läßt sich dies unmittelbar aus der Erfahrung entnehmen [2]). Die Verteilung der räumlichen Strahlungsenergie ist dann wegen des in das Plancksche Gesetz einzufügenden Ausdrucks $n^3$ eine Funktion von Substanz und spezifischem Volumen, während beim Vakuum diese Abhängigkeit automatisch fortfällt ($n = 1$).

Dieses Resultat bleibt prinzipiell auch für den Fall des absolut stabilen Zustandes gültig, wenn dabei auch die Größe $u$ im Gasraum einen anderen spektralen Verlauf zeigen dürfte. Es ergibt sich dies ohne weiteres aus der Maxwellschen Theorie, die für einen Raum, der ponderable Materie enthält, die allgemeinen Gleichungen statt der Vakuum-

---

[1]) Vgl. M. Planck, l. c. Schlußkapitel.

[2]) Vgl. das vorige Kapitel 5.

gleichungen vorschreibt. Es liegt keine Veranlassung vor, die Gültigkeit der Maxwellschen Theorie für den stabilen Zustand zu bezweifeln. Wenn aber nicht für alle Frequenzen[1])

$$D = 1 \text{ (im mathematischen Sinne)}$$

gesetzt wird, können bei gegebenen $u$ und $v$ die Größen $S_{2\,m}$ und $\Sigma_{2\,m}$ nicht identisch sein.

Geht man nunmehr zur Untersuchung des kinetischen Systems 1 über, so wird man a priori geneigt sein, für die strenge Theorie ebenfalls eine Ungleichung

$$S_{1\,m} \neq \Sigma_{1\,m}$$

anzunehmen. Denn es ist unwahrscheinlich, daß dieses System, wenn es mit dem System 2 in Wechselwirkung tritt, seine Entropie unverändert beibehält, während das System 2 seine Entropie dabei ändert. Aber die Erfahrungstatsachen scheinen zu dem praktisch sehr wichtigen Resultat zu führen, daß die Entropieänderung des Systems 1 bei einem Gas sehr klein ist, so daß bei gegebenem Wert von $U$ und $v$ bei vielen Problemen ohne merklichen Fehler

$$S_{1\,m} = \Sigma_{1\,m}$$

und demnach auch

$$T_1 = \Theta_1$$

gesetzt werden darf. Dies vereinfacht die Betrachtungen ganz außerordentlich, da man auf das Vorhandensein der quantitativ ganz bedeutungslosen Strahlungsenergie keine Rücksicht zu nehmen braucht. In der Theorie kann man sich der einfachen Anschauungen der kinetischen Gastheorie bedienen, welche sich gerade mit den Größen $\Sigma_{1\,m}$ und $\Theta_1$ beschäftigt und sie mit den Energiegrößen in unmittelbaren Zusammenhang bringt. Experimentell kann man auf schwarze Wände des Untersuchungsgefäßes verzichten und hat nur zu sorgen, daß das Wärmeleitungsgleichgewicht zwischen Gas und Gefäßwand tatsächlich vorhanden ist. Auf das Strahlungsgleichgewicht kommt es dagegen nicht an. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die überschüssige Strahlung, die verschieden schnell von den Gefäßwänden, dem Gas und dem Meßinstrument absorbiert wird, keine Fehlerquelle für die Beobachtungsresultate bilden darf.

§ 7. Anwendungen. Die in den Kapiteln 4 und 5 entwickelten Anschauungen stellen in der Hauptsache die mathematische Formulierung der bekannten zu Anfang des Kapitels 4 wiedergegebenen Sätze der Strahlungstheorie dar. Sie führen zu dem Resultat, daß sich die thermo-

[1]) Die Dielektrizitätskonstante $D$ ist hier als Funktion der Frequenz zu betrachten, ebenso wie der Brechungsindex $n$.

dynamische Temperatur einer Substanz wohl durch die räumliche Strahlungsenergie definieren läßt, aber nicht durch die Körperenergie oder spezieller die translatorische Bewegungsenergie der Molekeln, wie es in der kinetischen Gastheorie angenommen wird. Die sich aus dieser veränderten Anschauung ergebenden Folgerungen mögen an einigen Beispielen dargestellt werden.

a) Die Temperatur der Erdatmosphäre und des Weltenraums. Die erste Anwendung unserer Anschauung soll in einer Untersuchung des Temperaturbegriffes der Erdatmosphäre und des Weltenraums bestehen. Am einfachsten liegen die Verhältnisse im Weltenraum jenseits der Erdatmosphäre, wo sich nur noch Strahlungsenergie befindet. Die Abwesenheit der ponderablen Materie bildet an und für sich kein Hindernis für die Definition der thermodynamischen Temperatur $T$, welche alsdann mit der Temperatur $\Theta_2$ der Gleichung (6) identisch ist.

Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß sich weder dem leeren Weltenraum generell noch irgend einem größeren oder kleineren Teil desselben eine Temperatur $\Theta_2$ zuordnen läßt. Es ist zwar überall Strahlungsenergie vorhanden, aber sie ist spektral nicht absolut stabil verteilt, so daß sich das für das Vakuum geltende Stefan-Boltzmannsche Gesetz nicht anwenden läßt. Eine bestimmte Menge Strahlungsenergie stellt eben noch nicht eine bestimmte Temperatur vor.

Man kann allerdings so vorgehen, daß man die räumliche Energie des zur Untersuchung stehenden Raumteiles durch die Gleichung

$$u = a\,\Theta_2^4$$

bzw.

$$\Theta_2 = \sqrt[4]{\frac{u}{a}}$$

zur Temperatur in Beziehung setzt. Man kommt dann zu dem Resultat, daß die Strahlungsenergie des Raumteiles, je nachdem er etwa in der Nähe der Sonne oder etwa im Erdschatten liegt, sehr hohen oder auch sehr niedrigen Temperaturen entsprechen kann. Aber das bedeutet weiter nichts, als eine Änderung der sonst durch Erg oder Kalorien dargestellten Maßeinheit, für die nur eine gewisse Anschaulichkeit spricht: die Energie wird in schwarzen Temperatureinheiten gemessen.

Weiter käme noch in Betracht, dem Weltenraum allgemein die Temperatur $\Theta_2 = 0$ zuzuerkennen. Das ist zwar nicht mit dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz verträglich, welches hierfür die Abwesenheit aller Strahlungsenergie fordert. Aber diese Unstimmigkeit ließe sich vielleicht durch eine andere Temperaturdefinition vermeiden. Es ver-

bleibt jedoch die Schwierigkeit, daß man dann den Nullpunkt der Temperatur auch Orten mit intensiver Strahlung zuzuordnen hat, z. B. einem Raumteil in der Nähe der Sonne. Da selbst ein Schwermetall hier sofort verdampfen würde, erscheint es nicht angängig.

Wie man sieht, scheint es nicht möglich zu sein, dem leeren Weltenraum irgend einen Temperaturbegriff zuzuordnen.

Anders liegen dagegen die Verhältnisse innerhalb der Atmosphäre. Man kann hier von einer kinetischen Temperatur $\Theta_1$ gemäß der Gleichung (5) sprechen. Wir wollen dies zeigen, indem wir die Luftschichten in nächster Nähe der Erdoberfläche zunächst außer Betracht lassen und später separat behandeln.

Sieht man von den tatsächlich in der Natur vorhandenen Komplikationen ab[1]), so ist der Gleichgewichtszustand in der Atmosphäre bei Vorhandensein des konvektiven Gleichgewichtes gesichert[2]). Die Theorie führt zu dem mit der Erfahrung hinreichend übereinstimmenden Resultat, daß die Temperatur proportional der Höhe über dem Erdboden abnimmt, so daß sie an der Grenze der Atmosphäre Null wird. Es werden hierbei gerade die Voraussetzungen gemacht, die für die Anwendbarkeit der Gleichung (5) notwendig sind: die kinetischen Größen (Bewegungsenergie und mechanischer Druck) sind unabhängig von der gleichzeitig vorhandenen Strahlungsenergie und der Zustand ist kinetisch stabil. Dementsprechend ist die Temperatur, um die es sich handelt, auch die kinetische Temperatur $\Theta_1$. Diese Größe hat demnach in jedem Punkt der Atmosphäre einen ganz bestimmten Wert. Jenseits der Atmosphäre kommt sie automatisch mit der ponderablen Materie in Fortfall.

Daß bei der betreffenden Ableitung die thermodynamische oder elektromagnetische Temperatur der Atmosphäre gar nicht in Betracht kommt, ist ohne weiteres aus der Tatsache ersichtlich, daß die Theorie keinen Unterschied zwischen der Tagseite der Erde mit ihrer beliebig intensiven direkten Sonnenstrahlung und der Nachtseite der Erde, wo nahezu völlige Dunkelheit herrschen kann, macht. Die elektromagnetische Temperatur der Atmosphäre ist auch offenbar ebensowenig definierbar wie die des leeren Weltenraums.

Es sei aber gestattet, ausdrücklich darauf hinzuweisen, daß die in der Atmosphäre vorhandene kinetische Temperatur $\Theta_1$ weiter nichts darstellt, als eine Maßzahl für die Bewegungsenergie der Luftmolekeln im

---

[1]) Vgl. hierzu H. v. Helmholtz, Theor. Physik 6, 198—201.

[2]) Wir beschränken uns auf die Betrachtung dieses einfachen Falles.

kinetisch stabilen Zustand. Wenn häufig von einer Temperatur schlechtweg gesprochen wird und damit stillschweigend der Begriff einer thermodynamischen Temperatur verknüpft wird[1]), so erscheint dies nicht zulässig. Denn man hat hier die in Kapitel 4 als quasi stabil bezeichneten Zustände, denen das maßgebende Charakteristikum der Temperatur $T$, die elektromagnetische Stabilität, fehlt. Trotzdem ist die Größe $\Theta_1$ eine für manche Probleme sehr wichtige Größe, und es ist auch möglich, sie experimentell zu messen, indem man sich eines geeigneten, auf die Strahlungsenergie der Atmosphäre nicht reagierenden Thermometers bedient. Hierbei sind Meßkörper und Atmosphäre nur im Wärmeleitungsgleichgewicht, nicht im Strahlungsgleichgewicht, was nach Kapitel 4 durchaus möglich ist, ohne daß von der Temperatur $T$ des Meßkörpers auf die gleiche Temperatur der Atmosphäre geschlossen werden darf[2]).

Geht man schließlich zu den Luftschichten in der Nähe der Erdoberfläche über, so ist zu beachten, daß jetzt feste Körper, die eine thermodynamische Temperatur besitzen, mit in Wirkung treten. Der in der Atmosphäre entstehende Temperaturzustand sei an einem Beispiel in großen Zügen geschildert.

Man denke sich einen freien, rings von hohen Häusern umgebenen Platz bei völliger Dunkelheit. Häuser und Erdboden mögen dieselbe Temperatur $T$ besitzen, so daß sie sich schwarze Strahlung dieser Temperatur zustrahlen[3]). In der Atmosphäre ist hierdurch zunächst schwarze Strahlung der Temperatur $T$ vorhanden[4]).

Dieser Strahlung superponiert sich bei Tageslicht die Strahlungsenergie $St$ der Tageslichtfrequenzen, der man keine Temperatur zuordnen kann.

Ferner ist noch die kinetische Temperatur $\Theta_1$ der Luftmolekeln vorhanden, die allerdings von Punkt zu Punkt etwas variieren kann. Sie ist im allgemeinen von $T$ verschieden, wie sich bei Luftbewegung (Wind) aus der „Windkälte" entnehmen läßt. Mit der Annäherung an einen festen Körper von der Temperatur $T$ geht $\Theta_1$ infolge Wärmeleitung allmählich in die gleiche Temperatur über.

---

[1]) Vgl. z. B. P. Ehrenfest, ZS. f. Phys. **17**, 421, 1923. Es handelt sich hier offenbar nur um die Temperatur $\Theta_1$ der Atmosphäre. Hierfür ist der betreffende Beweis selbstredend gültig, wenn nicht konvektives Gleichgewicht, sondern Wärmeleitungsgleichgewicht vorhanden ist.

[2]) Vgl. das in Kapitel 4 gebrachte Beispiel der einem Schneefeld benachbarten Luftschicht bei intensiver Sonnenstrahlung.

[3]) Es wird hierbei vernachlässigt, daß der betrachtete freie Platz nicht auch nach oben von einem festen Körper begrenzt wird.

[4]) Etwas modifiziert entsprechend der Gleichung (13).

Da man angesichts dieser komplizierten Verhältnisse von einer thermodynamischen Temperatur nicht sprechen kann[1]), so entsteht die Frage, wodurch eigentlich der im täglichen Leben gebrauchte Temperaturbegriff, nämlich die durch ein Quecksilberthermometer angezeigte und vom menschlichen Körper als Warmheit[2]) empfundene Temperatur $\vartheta$ bestimmt ist[3]).

Bei jedem Luftzug, der die einem festen Körper angelagerte Luftschicht forttreibt, macht sich erfahrungsgemäß der Unterschied zwischen der kinetischen Temperatur $\Theta_1$ und der Temperatur $\vartheta$ bemerkbar. Hieraus ist ersichtlich, daß $\Theta_1$ und $\vartheta$ nicht identisch sind, daß jedoch durch $\Theta_1$ eine Beeinflussung von $\vartheta$ stattfinden kann.

Ferner lehrt die Erfahrung, daß ein an einem gegebenen Ort aufgehängtes Thermometer ceteris paribus eine verschiedene Temperatur zeigt, je nachdem es sich im Schatten oder in der Sonne befindet. Die Größe $\vartheta$ ist somit auch von der Strahlung abhängig. Man hat demnach für einen gegebenen Fall:

$$\vartheta = T + f(St) - F'(\Theta_1)^4),$$

wo die Funktion $f$ u. a. noch von der Oberflächenbeschaffenheit und Farbe des Meßkörpers und die Funktion $F$ von der Windstärke abhängt.

Um nun vergleichbare Temperaturen $\vartheta$ für an verschiedenen Orten befindliche Quecksilberthermometer zu erhalten, ist es üblich, die Temperatur $\vartheta$ bei Ausschluß der direkten Sonnenstrahlung (im Schatten) und bei Windstille zu messen, wodurch der Einfluß der Funktionen $f$ und $F$ stark verkleinert wird. Ferner wird das Thermometer zumeist in unmittelbarer Nähe einer festen Hauswand angebracht, so daß tatsächlich die Temperatur $\vartheta$ der Wand gemessen wird[5]). Ist die Farbe und Oberflächenbeschaffenheit zweier Wände nicht allzu verschieden, so geben ihre Temperaturen $\vartheta$ einen vergleichbaren Maßstab für den Strahlungs- und Leitungszustand der Atmosphäre, wie er vom menschlichen Körper im Schatten bei Windstille als Warmheit empfunden wird.

---

[1]) Der Zustand ist noch nicht einmal quasi stabil, sondern nur quasi stationär.

[2]) Vgl. H. v. Helmholtz, l. c. S. 1.

[3]) Vgl. hierzu H. Hausen, Die Messung von Lufttemperaturen in geschlossenen Räumen mit nicht strahlungsgeschützten Thermometern. ZS. f. techn. Phys. **5**, 169, 1924. Die Verhältnisse liegen jedoch zumeist in der freien Atmosphäre anders als in einem Zimmer.

[4]) Die Funktion $F$ ist genauer Funktion einer Temperaturdifferenz, wodurch sich dann auch automatisch das Vorzeichen regelt.

[5]) Vgl. H. Hausen, l. c. S. 185, Anm. 20. Diese Aufhängung des Thermometers ist notwendig, wenn man nicht beabsichtigt, die kinetische, von Hausen Lufttemperatur genannte Größe $\Theta_1$, die „Windkälte" zu messen.

Zusammenfassend erhält man das Folgende:

Während sich dem materiefreien Raum überhaupt keine Temperatur zuordnen läßt, kann man bei den höheren Luftschichten der Atmosphäre von einer kinetischen Temperatur $\Theta_1$ sprechen. Sie ist durch die Bewegungsenergie der Luftmolekeln bestimmt. In der Nähe der Erdoberfläche hat man außer dieser Temperatur $\Theta_1$ (der Windkälte) noch die im landläufigen Sinne als Temperatur bezeichnete Größe $\vartheta$. Man versteht darunter die Temperaturangabe eines Meßkörpers (Thermometers), wie sie sich bei Ausschluß der direkten Sonnenstrahlung und bei Windstille in der Atmosphäre herstellt.

b) Der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur. Als weitere Anwendung der entwickelten Anschauung sei noch eine kurze Diskussion des alten Problems „Energie und Temperatur" gestattet, anders ausgedrückt: „des Zusammenhangs zwischen der durch ein Kalorimeter gemessenen Wärme und der durch ein Thermometer gemessenen Warmheit einer Substanz"[1]). Es werden hierbei die verschiedenen Energiegrößen $E$, $U$ und $u$ zur thermodynamischen Temperatur $T$ bzw. der damit identischen elektromagnetischen Temperatur $T_2$ in Beziehung zu setzen sein. Die mathematischen Formeln für die Zusammenhänge sind bereits in den früheren Gleichungen enthalten.

Die Strahlungsenergie ist gegeben durch

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\, d\nu = F(v, T_2)$$

und

$$\mathfrak{u} = \varphi(v, \nu, T_2).$$

Sie wurde bereits bei den Gleichungen (13) und (13a) diskutiert.

Aus der Gleichung (7)

$$U = f(\mathfrak{u}_r, v)$$

und der Gleichung (13) erhält man weiter

$$U = \chi(v, \nu, T_2), \tag{14}$$

womit auch die Körperenergie als Funktion der Temperatur dargestellt ist. Die Gesamtenergie setzt sich dann aus ihren beiden Teilen

$$E = U + v\,u = \chi(v, \nu, T_2) + v\,.\,F(v, T_2) \tag{15}$$

zusammen.

Man kann nun bei allen Problemen, bei denen es nicht gerade auf die Strahlungsenergie $v\,.\,u$ ankommt, beispielsweise bei der Frage nach der spezifischen Wärme $c_v$, ohne merkliche Fehler anstatt der Gleichung (15)

[1]) Vgl. M. Planck, Phys. ZS. 12, 681, 1911.

die einfachere Gleichung (14) zur Untersuchung ziehen. Zur Ermittlung ihrer analytischen Form stehen dann mehrere Gesetze, das Dulong-Petitsche Gesetz für die festen Substanzen und die Gasgesetze für die gasförmigen Substanzen, zur Verfügung.

Auf die festen Substanzen kann hier nicht näher eingegangen werden. Es sei nur darauf hingewiesen, daß in den Formeln der neueren Theorien die Eigenschwingung $\nu$ erscheint, wie es die Gleichung (14) verlangt.

Bei den gasförmigen Substanzen wird man zwischen den einfachen Verhältnissen der einatomigen und den komplizierten Verhältnissen der mehratomigen Gase zu unterscheiden haben, wie sich ohne weiteres aus den Erfahrungstatsachen entnehmen läßt.

Beschränkt man sich auf die idealen einatomigen Gase, so kann man die Körperenergie $U$ unter Vernachlässigung einer hier unwesentlichen Konstanten durch die Bewegungsenergie $L$ ersetzen und hat dann

$$L = \chi\,(v, \nu, T_{\mathfrak{g}}). \tag{14'}$$

Andererseits hat man auf Grund der Erfahrung[1])

$$c_v = \left(\frac{\partial L}{\partial T_{\mathfrak{g}}}\right)_v = \frac{3}{2}\,\frac{R}{M}. \tag{16}$$

Durch Verbindung der Gleichungen (7), (13) und (16) erhält man

$$c_v = \left(\frac{\partial L}{\partial u_r}\right)_v \cdot \left(\frac{\partial u_r}{\partial T_{\mathfrak{g}}}\right)_v = \frac{3}{2}\,\frac{R}{M} = \text{const.} \tag{17}$$

unabhängig von der Eigenfrequenz des einatomigen Gases. Die Gleichung (17) wird den Ausgangspunkt für die weitere Untersuchung zu bilden haben, da in ihr für den Grenzfall die Gasgesetze enthalten sind.

Ein näheres Eingehen hierauf muß jedoch einer besonderen Arbeit vorbehalten bleiben.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß wir zu der Gleichung (14), die sich sonst nur aus der Quantentheorie ergibt, gelangt sind, ohne die Frage nach der Gültigkeit der klassischen Theorie oder der Quantentheorie überhaupt aufzuwerfen. Tatsächlich hat dies auch mit der Frage nach der Zulässigkeit der kinetischen oder elektromagnetischen Definition der Temperatur nichts zu tun. Denn unser Problem läuft nach Kapitel 3 auf die Feststellung hinaus, ob sich bei gegebenem Volumen die Gesamtenergie $E$ einer Substanz als Funktion der Körperenergie $U$ oder der Strahlungsenergie $u$ darstellen läßt. Hierbei wurde nur von der Erfahrungstatsache Gebrauch gemacht, daß die Substanz Wärmestrahlung einzelner Frequenzen absorbiert und emittiert, dagegen für andere

[1]) Vgl. W. Nernst, Neuer Wärmesatz, S. 60 und 63.

Schwingungszahlen des schwarzen Spektrums diatherman ist. Die Art und Weise des Absorptions- und Emissionsprozesses und ebenso die Struktur der Strahlung kam hierbei gar nicht in Betracht. In dieser Beziehung hat man demnach für die weitere Theorie noch vollkommen freie Bahn.

§ 8. Über eine mögliche Modifikation der Theorie. Die in der vorstehenden Arbeit in Anlehnung an die Plancksche Strahlungstheorie entwickelten Anschauungen beruhen auf der Voraussetzung, daß ein Gas in allen Fällen für einzelne Spektralbezirke adiatherman, für andere diatherman ist. Wir wollen nun die zweite Voraussetzung fallen lassen, indem wir die Möglichkeit zulassen, daß in allen Spektralgebieten eine, wenn auch schwache Absorption stattfindet, und wollen untersuchen, ob die gewonnenen Resultate alsdann noch gültig bleiben. Zu diesem Zweck haben wir zu ermitteln, ob nunmehr die Darstellung der Gesamtenergie $E$ als Funktion der Körperenergie gemäß Gleichung (11)

$$E = \psi\,(U, v)$$

möglich erscheint. Da

$$E = U + v\,u,$$

genügt es zu untersuchen, ob unter der veränderten Voraussetzung die Gleichung

$$u = \int_0^\infty \mathfrak{u}\,d\nu = f\,(U, v) \tag{18}$$

zulässig wird.

Auf den ersten Blick scheint zunächst die Möglichkeit des Bestehens der Gleichung (18) vorhanden zu sein, wenn man den Fall der experimentell verfolgbaren irreversiblen Durchstrahlung eines Gases ins Auge faßt. Denn dann findet erfahrungsgemäß bei sämtlichen Frequenzen wenigstens eine Beeinflussung der Strahlungsenergie $\mathfrak{u}$ durch den durch die Größen $U$ und $v$ charakterisierten Zustand des Gases statt. Es rührt dies nach den Anschauungen der Dispersionstheorie davon her, daß das Gas vermöge seiner Eigenschwingungen (Absorptionsstreifen) den Brechnungsindex $n$ und damit die räumliche Strahlungsenergie $\mathfrak{u}$ einer jeden Frequenz in ganz bestimmter Weise modifiziert. Aber die Gleichung (18) verlangt für den absolut stabilen Zustand tatsächlich mehr.

Die Gleichung (18) verlangt gemäß dem Kapitel 4, daß das Gas, wenn es sich selbst überlassen wird, imstande ist, sei es mit Hilfe seiner Eigenfrequenzen, sei es durch einen anderen Mechanismus, nicht nur die Größe der Strahlungsenergie, sondern auch die Schwingungszahlen selbst so zu verändern, daß sich die gleiche spektrale Verteilung der Strahlungs-

energie herstellt, wie bei Anwesenheit eines Kohlestäubchens oder bei schwarzen Gefäßwänden[1]). Dann müssen die Molekeln des Gases selbst die hierzu erforderliche Eigenschaft eines absolut schwarzen Körpers haben, und der fremde schwarze Körper wird überflüssig.

Nehmen wir an, das Untersuchungsgefäß besäße zunächst Wände aus farbigem, etwa grünem Glas, so daß infolge des einfallenden Tageslichtes ein Überschuß von grünem Licht in dem Gefäß vorhanden sei. Hierauf denke man sich die Wände durch metallisch spiegelnde ersetzt. Dann wird sich spontan ein stabiler Zustand des Gases herstellen, bei dem Körperenergie $U$ und spezifisches Volumen $v$ einen ganz bestimmten Wert besitzen. Ein eindeutiger Wert der Strahlungsenergie $u$, wie es die Gleichung (18) verlangt, ist gleichwohl so lange nicht vorhanden, als eine unkontrollierbare, von der Vorgeschichte abhängige Menge grüner Strahlungsenergie vorhanden bleibt. Der Überschuß muß auf irgend eine Weise fortgeschafft werden.

Wie man sieht, ist es gar nicht notwendig, daß das Gas für irgendwelche Spektralgebiete diatherman ist. Es fragt sich vielmehr nur, ob ein jedes Gas die gleiche Eigenschaft, Strahlungsenergie verschiedener Frequenzen ineinander umzuwandeln, wie ein schwarzer Körper besitzt. Nimmt man dies an, so ist auch eine kinetische Definition der thermodynamischen Temperatur möglich. Es ist dann lediglich eine Frage der Zweckmäßigkeit, ob man auf dem in den Kapiteln 5 und 7b beschrittenen Wege vorgehen oder eine Ermittlung der Gleichung (11) bzw. (18) versuchen will.

Nimmt man dagegen wie üblich an, daß ein Gas nicht die Eigenschaften eines absolut schwarzen Körpers besitzt, so ist die dargestellte Theorie nur formal etwas zu ändern. Anstatt zu sagen, daß ein jedes Gas für einzelne Spektralgebiete diatherman ist, wird man sich so ausdrücken, daß ein Gas bei einem beliebigen Strahlungszustand nicht die Energie verschiedener Schwingungszahlen derartig auszugleichen vermag, daß sich der absolut stabile Zustand ausbildet. Die Resultate der Arbeit bleiben jedoch hiervon unberührt.

[1]) Die Größe des schwarzen Körpers, Kohlestäubchen oder Gefäßwände, beeinflußt nur die Geschwindigkeit des Übergangs in den absolut stabilen Zustand.

# Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Elements von seiner Stellung im periodischen System der Elemente.

Von **Z. A. Epstein** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 27. März 1925.)

**Es wird mit Hilfe des eingeführten Begriffs des mittleren zwischenatomaren Leitvermögens einer Substanz in polykristalliner (quasiisotroper) Struktur der Ausdruck $C\varkappa_\tau V^{1/3}$, als notwendige Form des Vergleichsmaßes der Leitvermögensgrößen dieser Substanzen, abgeleitet. Es wird ferner ausgeführt, daß die Temperaturen $\tau$, bei welchen die $\varkappa$ gemessen werden, so gewählt werden müssen, daß sie für sämtliche Substanzen den gleichen Bruchteil ihrer Siedetemperaturen bei Normaldruck ausmachen. — Es wird gezeigt, daß die so berechneten Leitvermögenswerte der verschiedenen Elemente ein streng einheitliches Gesetz in ihrem Verlauf in jeder Halbperiode des periodischen Systems aufweisen, dermaßen, daß ein zahlenmäßiger Zusammenhang sich aufstellen läßt zwischen diesen Werten einerseits und ganz bestimmten Zahlen von Elektronen andererseits, die den Aufbau der Atome der betreffenden Elemente nach Bohrs Theorie charakterisieren.**

## I. Übersicht der bisher erreichten Resultate.

Als grundlegende Arbeiten über die Beziehung des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System könnte man wohl diejenigen von C. Benedicks[1]) und E. Grüneisen[2]) bezeichnen.

In der Arbeit von C. Benedicks wird der Begriff der „atomaren Leitfähigkeit" oder „der Leitfähigkeit pro Atom", „in Analogie mit der elektrolytischen Leitfähigkeit", eingeführt, worunter das Produkt des spezifischen Leitvermögens $\varkappa(\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1})$ mit dem Atomvolumen $V$ verstanden wird.

Dieser Ausdruck $\varkappa . V$ wird nun auf Grund allgemeiner Bemerkungen theoretischer Art, die sich auf eine „Kontaktauffassung" der Elektrizitätsleitung stützen[3]), der Frequenz $\nu$ der Eigenschwingungen der Substanz proportional gesetzt $-\varkappa . V = C\nu$ und daraus

$$C = \frac{\varkappa . V}{\nu}$$

---

[1]) C. Benedicks, Beiträge zur Kenntnis der Elektrizitätsleitung in Metallen und Legierungen. Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **18**, 351, 1916.

[2]) E. Grüneisen, Die Beziehungen des elektrischen Leitvermögens zum periodischen System der Elemente. Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 53, 1918.

[3]) Diese Kontaktauffassung besteht in der speziellen Hypothese, wonach die Atome bei ihren Schwingungen bei jeder Temperatur sich momentan berühren und dabei unter Einwirkung des elektrischen Feldes von Atom zu Atom übergehen, wodurch die Elektrizitätsleitung zustande kommt. (Vgl. l. c. S. 359 und 361.)

als charakteristische Größe für das Leitvermögen einer Substanz gewonnen und als „Leitungskapazität" bezeichnet.

Der Grad der Gesetzmäßigkeit, die zwischen der Größe $C$ und der Stellung des betreffenden Elements im periodischen System besteht, ist aus der graphischen Aufzeichnung in Fig. 1 A, S. 632, zu ersehen.

Darin sind folgende Züge hervorzuheben:

1. Alle Elemente der ersten Gruppen erhalten in ihren Perioden die größten Werte für die „Leitungskapazität" $C$.

2. Die drei Metalle K, Rb, Cs erhalten $C$-Werte, die ganz ausnahmsweise groß sind im Vergleich mit allen übrigen $C$-Werten des ganzen Systems, so daß kein Zusammenhang zwischen den ersten und den letzten zu bestehen scheint.

3. Im Verlauf der $C$-Werte innerhalb jeder Periode von der zweiten zur achten Gruppe hin ist keine Gesetzmäßigkeit zu bemerken: im allgemeinen fallen die Werte ab, der Abfall ist aber kein regelmäßiger und es kommen auch Fälle des Aufsteigens statt des Abfalls vor.

4. Die Elemente Cu, Ag, Au, obwohl doch gleichfalls wie K, Rb, Cs zur ersten Gruppe gehörig, erhalten verhältnismäßig ganz untergeordnete $C$-Werte.

Aus 1. bis 4. ist es wohl möglich, den Schluß zu ziehen, daß die Größen der $C$-Werte von der Größe des Atomvolumens des betreffenden Elements in hohem Grade beeinflußt werden, wodurch die elektrischen Eigenschaften der Substanz nicht voll zum Ausdruck kommen.

Den Ausgangspunkt der oben zweitgenannten Arbeit, derjenigen von E. Grüneisen, bildet gleichfalls der Begriff der „atomaren Leitfähigkeit", als entsprechend „dem bei Elektrolyten gebräuchlichen Äquivalentleitvermögen" [1]), wobei zugleich darauf hingewiesen wird, daß in theoretischer Beziehung ganz bedeutungslos wäre, das spezifische Leitvermögen $\varkappa$ für sämtliche zu vergleichende Substanzen bei einer und derselben Temperatur zu nehmen, wie es wohl Benedicks tut. Vielmehr wird vorgeschlagen, in Anlehnung an ein Verfahren von Debye, welches dieser in seiner Theorie der spezifischen Wärmen entwickelt hat [2]), zum Messen der $\varkappa$ für sämtliche Substanzen solche Temperaturen zu wählen, die zu den sogenannten charakteristischen Temperaturen der Substanzen stets im gleichen Verhältnis bleiben. Diese charakteristischen Temperaturen $\theta_r$

[1]) E. Grüneisen, l. c. S. 53.

[2]) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 795—796, 1912.

unterscheiden sich jedoch von den Debyeschen $\theta_c$ dadurch, daß, während nach der Debyeschen Theorie stets

$$\theta_c = \beta \nu_{max}$$

bleiben muß, wo $\nu_{max}$ die maximale Eigenschwingungszahl der Substanz bedeutet, Grüneisen sich veranlaßt sieht, für seine $\theta_r$ Werte von $\bar{\nu}$ zu wählen, die nicht immer mit den Debyeschen $\nu_{max}$ übereinstimmen, sondern manchmal kleiner, manchmal aber auch größer als diese sind, je nachdem durch die einen oder die anderen eine bessere Übereinstimmung mit der Erfahrung eines von Grüneisen für die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur aufgestellten Ausdrucks erzielt wird [1]). Derselbe lautet: $w = \text{const}\,(T/\theta)\,F(T/\theta)$, wo die Funktion $F$ mit der Debyeschen universellen Funktion [2]) für spezifische Wärmen identisch ist.

Der auf diese Weise verbesserte Ausdruck für die „atomare Leitfähigkeit" — von Grüneisen „atomare Leitfähigkeit bei korrespondierenden Temperaturen" genannt — wird nun für sämtliche Elemente, für welche eine charakteristische Temperatur aufgestellt werden konnte, für $T = \frac{1}{2}\theta_r$ berechnet.

Die erhaltenen Größen

$$C' = \varkappa_{1/2\,\theta_r} . V$$

sind graphisch in Fig. 1 B, S. 632, als Funktionen der Ordnungszahlen der betreffenden Elemente, entsprechend den Benedicksschen $C$-Werten, aufgetragen [3]).

Wie aus dem Vergleich beider Systeme der $C$- und $C'$-Werte hervorgeht, weist der Verlauf der $C'$-Werte dieselben charakteristischen Züge auf, die bereits bei der Besprechung des Benedicksschen $C$-Systems

[1]) E. Grüneisen, l. c. S. 58—59.

[2]) P. Debye, l. c. S. 793 und 797—798.

[3]) Betreffs der Maßstäbe, in welchen die Größen der $C$- bzw. $C'$-Werte aufgetragen sind, ist zu bemerken, daß, da ein direkter Vergleich der Größen des $C$-mit denjenigen des $C'$-Systems — als von Größen verschiedener Dimensionen — bedeutungslos wäre und lediglich die $C$-Werte miteinander innerhalb des $C$-Systems sowie die $C'$-Werte miteinander innerhalb des $C'$-Systems verglichen werden können, sind zum Zwecke der Bequemlichkeit dieser Vergleiche die Größen der absoluten Maximalwerte der beiden Systeme durch gleich große Strecken in den Fig. A und B angegeben, wodurch das Verhältnis der Größe jedes Wertes zum Maximalwert seines Systems direkt durch die Größe jenes Wertes allein angegeben ist, sowie ein Vergleich eines Verhältnisses für einen Wert in dem einen System mit einem solchen für den nämlichen Wert in dem anderen System direkt durch den Vergleich der Größen dieser Werte in beiden Systemen gewonnen wird.

hervorgehoben wurden, was wohl auf die grundsätzliche Ähnlichkeit im Aufbau der $C$- und $C'$-Ausdrücke zurückzuführen ist, wie auch von Grüneisen ausgeführt wird[1]). Einzelne Unterschiede liegen wohl vor, sie sind aber nebensächlicher Natur.

So erhält im $C$-System das Cäsium den absoluten Maximalwert, welcher dagegen im $C'$-System dem Rubidium zufällt, jedoch bleiben die ausnahmsweise großen Werte für K, Rb und Cs sowohl im einen wie im anderen System bestehen.

Als positives Resultat obiger Untersuchungen kann wohl das Auffinden der Maximalwerte für die ersten Glieder jeder Periode hingestellt werden, als negatives aber der Umstand, daß im Verlauf der abfallenden Werte innerhalb jeder Periode gar keine Regelmäßigkeit aufgedeckt werden konnte. (Vgl. hierzu S. 621, 1. bis 4.)

In einer unlängst erschienenen Arbeit über die atomare Leitfähigkeit von F. Simon[2]) wird der Gegenstand — was die Temperatur betrifft — in voller Anlehnung an den Gedankengang von Grüneisen behandelt, die erhaltenen Werte für die atomare Leitfähigkeit — mit $A_{\beta\nu}$ bezeichnet — unterscheiden sich aber in einer Beziehung ganz deutlich von den $C$- bzw. $C'$-Werten, was auf den ganz verschiedenen Aufbau der Formel für $A_{\beta\nu}$,

$$A_{\beta\nu} = \varkappa \cdot V^{1/3},$$

zurückzuführen ist.

Das Dominieren der drei Metalle K, Rb, Cs fehlt dementsprechend hier vollständig. Sämtliche Glieder der ersten Gruppe erhalten Maximalwerte, die sich relativ wenig voneinander unterscheiden, jedoch sind die Werte der folgenden Gruppen ganz erheblich kleiner, so daß ein innerer Zusammenhang zwischen dem ersten und den folgenden Gliedern, sowie ein einheitlich gesetzmäßiger Verlauf der Werte innerhalb jeder Halbperiode hier ebenso fehlt wie bei den $C$- bzw. $C'$-Werten, wie aus Fig. 2, S. 633, in der die von F. Simon angegebenen numerischen Werte graphisch wiedergegeben sind, zu ersehen ist.

Der Aufbau der Formel bedeutet aber einen großen Fortschritt, worauf näher eingegangen werden soll.

Während Benedicks und Grüneisen dadurch zu ihrem Begriff der „atomaren Leitfähigkeit" kommen, daß sie das spezifische Leit-

[1]) E. Grüneisen, l. c. S. 57.

[2]) F. Simon, Über die atomare elektrische Leitfähigkeit der Metalle. ZS. f. phys. Chem. **109**, 136, 1924.

vermögen $\varkappa_\tau$ (wo $\varkappa_\tau$ das Leitvermögen bei einer so oder anders gewählten Temperatur bezeichnen soll) durch die Zahl der g-Atome im Kubikzentimeter, $1/V$, teilen, sieht F. Simon richtig das Ungenügende dieser Auffassung ein und fügt die Bedingung hinzu, daß alle die zu vergleichenden g-Atome in Form von Würfeln auf ihr Leitvermögen geprüft werden sollen, wodurch der Grundbedingung jedes rationellen Vergleichs — die zu vergleichenden Gegenstände in verhältnismäßig gleiche Bedingungen zu stellen — Genüge geleistet werden soll. Das Leitvermögen eines solchen Würfels, $\perp$ zu einer Würfelfläche gemessen, ist wohl durch den Ausdruck

$$\varkappa_\tau \cdot V^{1/3}$$

gegeben, welcher Ausdruck auch von F. Simon als Maß des atomaren Leitvermögens angenommen wird, wobei, wie erwähnt, $\varkappa$ bei einer Temperatur gemessen wird, die der Grüneisenschen korrespondierenden Temperatur ($T = \beta v$) vollkommen entspricht.

Somit ist der Aufbau des Ausdrucks für ein „atomares Leitvermögen", wie weiter unten ausführlich gezeigt wird, hinsichtlich des Volumens in Ordnung, was aber die von Simon bzw. von Grüneisen getroffene Wahl der Temperatur betrifft, so ist wohl die Unterlage, die hierzu die Debyesche Theorie bieten sollte, kaum eine berechtigte zu nennen. Denn es mußten, wie bereits oben hervorgehoben wurde, um die Debyesche Universalfunktion dabei verwendbar zu machen, zum Unterschied von den Debyeschen $\theta_c$, solche $\theta_\tau$ in Rechnung gebracht werden, die die Annahme größerer Eigenschwingungszahlen verlangten als diejenigen, die nach der Debyeschen Theorie Maxima sind. Dadurch verlieren solche $\theta_\tau$ jeden Zusammenhang mit der Debyeschen Theorie, also auch eine theoretische Unterlage, was ja auch von Grüneisen an verschiedenen Stellen betont wird[1]), mit der Bemerkung, daß die Debyesche Universalfunktion zur Wiedergabe des Widerstandsgesetzes wohl nicht die geeignete zu sein scheint, und es sind auch von ihm Abänderungen der Formel vorgeschlagen worden[2]).

Es soll nun im folgenden versucht werden, einen hiervon ganz verschiedenen Weg einzuschlagen, auf dem in einfacher Weise Temperaturbedingungen gewonnen werden, die es erlauben, die Elemente, falls bei solchen Temperaturen auf ihr Leitvermögen untersucht, in dieser Beziehung als unter entsprechend gleiche Bedingungen gestellt zu betrachten.

---

[1]) E. Grüneisen, Verh. d. D. Phys. Ges. **20**, 52, 1918.
[2]) Derselbe, Phys. ZS. **19**, 382, 1918.

## II. Aufstellung eines adäquaten Maßes des Leitvermögens eines Elements.

Wir gehen nun dazu über, einen Ausdruck für das Maß des Leitvermögens von Elementen aufzustellen, in dem die zu vergleichenden Elemente nicht nur in bezug auf die Zahl der Atome sowie die Konfiguration des herangezogenen Atomkomplexes, sondern, wie erwähnt, auch in bezug auf die Temperatur, bei der die Leitvermögen gemessen werden, als unter entsprechend gleiche Bedingungen gestellte betrachtet werden könnten. Es soll gezeigt werden, was auch das Hauptziel der vorliegenden Arbeit ausmacht, daß auf Grund eines von den vorigen verschiedenen Gedankenganges, der ganz einfach ist, Vergleichstemperaturen erhalten werden, bei deren Verwendung ein Ausdruck zur Berechnung der Leitvermögen gewonnen wird, der zu einer klar ausgesprochenen Gesetzmäßigkeit im Verlauf der sich ergebenden Werte der Leitvermögen führt, und zwar äußert sich diese Gesetzmäßigkeit in einem ununterbrochen regelmäßigen Abfall dieser Werte in jeder Periode (bzw. Halbperiode) von der ersten zur achten Gruppe hin, sofern die nötigen experimentellen Daten vorhanden sind.

Dabei ist diese Regelmäßigkeit so beschaffen, daß die Reihenfolge der Werte der Leitvermögen von Elementen einer Periode (bzw. Halbperiode) einen zahlenmäßigen Zusammenhang aufweist, sowohl mit den Zahlen der Valenzelektronen der betreffenden Elemente (den Zahlen der Elektronen in der äußeren in Bildung begriffenen Elektronengruppe des Atoms im Bohrschen System der Atommodelle), sowie auch mit den Zahlen der Untergruppen in der größtabgeschlossenen Elektronengruppe des betreffenden Atoms.

Es soll jedoch im folgenden nicht nur eine allgemeine Begründung für die Wahl der Temperaturen $\tau$, bei denen die $\varkappa$ genommen werden, sondern auch vor allem für das Auftreten der Funktion $V'$ als notwendigen Faktors im Ausdruck für das Maß des Leitvermögens eines einatomigen Elements von polykristalliner Struktur gegeben werden.

1. Wir denken uns $N$ Atome eines Elements, die im festen Zustand im Volumen $V$ enthalten sind, in der Konfiguration eines gewöhnlichen kubischen Atomgitters gelagert, durch welches die wirkliche polykristalline Struktur des Elements für unsere Betrachtungen ersetzt werden kann. Der so entstandene Netzebenenabstand kann nun gleich $(V/N)^{\frac{1}{3}}$ gesetzt werden und stellt den durchschnittlichen, mittleren zwischenatomaren

Abstand des wirklichen Gefüges des Elements vor. Wenn wir nun, ohne unsere Vorstellungen detailliert auszubilden, annehmen, daß die Elektrizitätsleitung im Volumen $V$ auf alle Fälle durch in der Stromrichtung stattfindende Elektronenübergänge von Atom zu Atom unseres kubischen Gitters zustande kommt (dessen Gitterkanten stets mit der Stromrichtung zusammenfallend zu denken sind), so kann wohl, ohne Heranziehung irgendwelcher der bestehenden speziellen Theorien über die Art dieses Übergangs[1]), die Zahl der Elektronenübergänge, welche unter dem Einfluß einer Potentialdifferenz von 1 Volt pro Atomabstand in der Zeiteinheit von Atom zu Atom in der Stromrichtung stattfindet, als Maß des Leitvermögens, das jedem dieser zwischenatomaren Abstände $(V/N)^{1/3}$ des kubischen Gitters zukommt, aufgefaßt werden. Wir wollen es als das mittlere zwischenatomare Leitvermögen — das wir mit $\zeta$ bezeichnen — des wirklichen Elements definieren. Dann kann das Leitvermögen eines beliebig geformten Körpers, der ja aus in der Stromrichtung verlaufenden Atomreihen bestehend gedacht werden kann, als Produkt des mittleren zwischenatomaren Leitvermögens und einer Zahl $M = \Sigma(A/B)$ dargestellt werden, wo $A$ die Zahl der Atomreihen bedeutet, die aus $B$-Atomen gebildet sind, so daß $\Sigma(A \,.\, B) = N$, der Zahl der Atome im ganzen Körper, ist.

So ergibt sich im Falle des spezifischen Leitvermögens $\varkappa$ (Stromdichte bei einer Potentialdifferenz von 1 Volt/cm)

$$\varkappa = \zeta(N/V)^{1/3},$$

woraus

$$\zeta = \varkappa(V/N)^{1/3}$$

als Ausdruck für das mittlere zwischenatomare Leitvermögen des Elements, erhalten wird; in demselben bleibt nur noch die Temperatur $\tau$ unbestimmt, bei welcher $\varkappa$ gemessen werden soll.

Handelt es sich darum, für verschiedene Elemente Vergleichskörper zu finden, deren Form so beschaffen sein soll, daß eine Berechtigung vorliegt, die verschiedenen Elemente in bezug auf ihr Leitvermögen als unter entsprechend gleiche Bedingungen gestellt zu betrachten, so ist offenbar die notwendige und hinreichende Voraussetzung hierfür die folgende: die Ausdrücke für die Leitvermögen dieser Körper müssen sich lediglich durch ihr oben bestimmtes zwischenatomares Leitvermögen voneinander unterscheiden, d. h. sie müssen durch Multiplikation ihrer $\zeta$ mit

[1]) Mag er gesondert oder in geschlossenen Elektronenketten oder in zusammenhängenden Netzen vor sich gehen.

ein und derselben Zahl $M$ gegeben sein, denn dann ist offenbar alle Verschiedenheit in den Leitvermögen der Körper lediglich aus den atomaren Eigenschaften der Elemente allein hervorgegangen.

Was die geometrische Form solcher Vergleichskörper betrifft, so ist dieselbe wohl ganz belanglos, wenn sie nur die gleiche bleibt für alle zu vergleichende Körper, d. h. wenn die Körper einander geometrisch ähnlich sind bei stets gleicher Atomzahl $N$. Für jede hierfür gewählte Form besitzen somit die verschiedenen Elemente Leitvermögen, die durch den Ausdruck

$$C \varkappa V^{1/3}$$

gegeben sind, wo $C$ ein für alle Elemente gleicher Proportionalitätsfaktor ist. Es stellt sich somit heraus, daß ein sämtlichen oben aufgestellten Forderungen genügendes Maß der Leitvermögen verschiedener Elemente dem Produkt $\varkappa . V^{1/3}$ proportional sein muß, und es kann daher für Vergleichszwecke das Produkt

$$\varkappa_\tau . V^{1/3}$$

als adäquates Vergleichsmaß (relatives Maß) dieser Eigenschaft in verschiedenen Elementen angesprochen werden, freilich unter der Voraussetzung, daß $\varkappa_\tau$ bei entsprechender Temperatur gemessen wird.

Wohl kann das Produkt $\varkappa . V^{1/3}$ auch als absolutes Maß des Leitvermögens verschiedener Elemente gelten, wenn nämlich deren Körperform so gewählt ist, daß $C = 1$ wird. Da nach obiger Bezeichnung $C = \Sigma(A/B)/N^{1/3}$ ist, so genügen offenbar der Bedingung $C = 1$ sämtliche prismatische oder zylindrische Körper von der Atomzahl $= N$ mit parallel, sonst aber beliebig verlaufenden Grundflächen, deren Seitenkanten (in die Stromrichtung fallend) $N^{1/3}$ Atome zählen bzw. $V^{1/3}$ cm messen.

Es sei noch schließlich darauf hingewiesen, daß, wie leicht einzusehen, jeder andere allgemeine Ausdruck für die Kantenlänge aller solcher prismatischen Körper, die obigen Forderungen genügen, für die jedoch $C \gtrless 1$ ist, unbedingt von der Form $a V^{1/3}$ sein muß und durch keine andere Funktion von $V$ gegeben sein kann. Denn sollte hierfür eine andere Funktion $f(V)$ bestehen, so müßte durch deren Division durch die Größe $(V/N)^{1/3}$ des mittleren zwischenatomaren Abstandes die Zahl der Atome in der Kantenlänge erhalten werden, die ja stets eine von $V$ unabhängige Zahl sein muß; das ist aber nur dann möglich, wenn $f(V) = a V^{1/3}$ ist.

2. Es erübrigt sich eigentlich, die Wahl aller anderen, den Zustand der Substanz bestimmenden Bedingungen, wie des Druckes, der Temperatur oder genauer der Wärmeaufnahme überhaupt, so zu treffen, daß die

verschiedenen Substanzen ihrem Leitvermögen gegenüber als unter entsprechend gleiche Bedingungen gestellt betrachtet werden dürften, so daß auch die dabei gemessenen Leitvermögen wirklich als adäquate Maße für diese Eigenschaft der Körper gelten könnten.

Jedoch wollen wir uns an dieser Stelle wegen der großen Ausgedehntheit des Gegenstandes, hauptsächlich aber wegen der geringen Zahl vorhandener, hierzu gehöriger experimenteller Daten, nur mit den allerwichtigsten, den Hauptbedingungen, namentlich denjenigen der Temperaturänderung, befassen, und es möge die Untersuchung derjenigen des Druckes sowie der Wärmeaufnahme überhaupt, als der wenig maßgebenden, einer besonderen Studie vorbehalten bleiben. Die dabei sich ergebenden Resultate sollen über die Angängigkeit des Verfahrens entscheiden.

Als Leitschnur bei der gegenwärtigen Untersuchung soll uns die einfache Tatsache dienen, die, dank den grundlegenden Untersuchungen der letzten 15 Jahre über das Verhalten des elektrischen Leitvermögens bei den tiefsten Temperaturen, wohl als feststehend betrachtet werden kann — namentlich, daß das elektrische Leitvermögen eines Elements, genauer eines Metalls (das ja bei dieser Untersuchung eigentlich nur in Frage kommt) —, eingeschlossen zwischen zwei Temperaturen, derjenigen des absoluten Nullpunkts $T_0$ und derjenigen seines Siedepunkts bei Normaldruck $T_2$ —, auf diesem Wege einer ununterbrochenen Änderung, die stets in gleichem Sinne und angenähert linear vor sich geht, unterworfen ist, indem es von seinem Maximalwert bei $T_0$ bis zum Verschwinden bei $T_2$ wandert.

Der auf diesem Wege an einer Stelle, namentlich bei der Schmelztemperatur $T_1$, stattfindende „Sprung" des Leitvermögens geschieht — mit den allerwenigsten Ausnahmen — stets auch in dem gleichen Sinne und wird wohl in den meisten Fällen zu einem scheinbaren, wenn statt der Temperaturänderung die Wärmeaufnahme der Betrachtung zugrunde gelegt wird[1]). Außerdem unterliegt die Größe dieses „Sprunges" einer Gesetzmäßigkeit[2]), dank welcher die vorläufige Vernachlässigung desselben den Verlauf der Leitvermögen stets im gleichen Sinne und in entsprechend gleichem Maße beeinflußt, so daß die relativen Werte — auf die es hier auch lediglich ankommt — dabei kaum geändert werden.

[1]) Vgl. F. v. Hauer, Die elektrische Leitfähigkeit von Metallen. Ann. d. Phys. **51**, 194, 1916.

[2]) Vgl. E. Wagner, Über gesetzmäßige Änderung der Leitfähigkeit beim Schmelzen, ebenda (4) **38**, 1484, 1910.

Diese Tatsache legt nun den Gedanken nahe, für alle Substanzen stets diejenigen Temperaturpunkte als Vergleichspunkte für die Beurteilung des Leitvermögens zu wählen, in denen angelangt, jede Substanz den gleichen Bruchteil $(1/n)$ ihres ganzen Temperaturweges von $T_0$ bis $T_2$ zurückgelegt hat, wo $n$ im allgemeinen jeden Wert $> 1$ annehmen kann. In diesen Punkten befinden sich alle Substanzen verhältnismäßig gleich weit entfernt sowohl von ihren $T_0$-Punkten, den Punkten der vollen Aggregation, wie auch von ihren $T_2$-Punkten, den Punkten der vollen Disaggregation, somit gleich weit: sowohl von ihren maximalen, wie von ihren minimalen Leitvermögenswerten.

Das sind die Gründe, die dazu Veranlassung gegeben haben, das Leitvermögen der Elemente gerade bei den in obiger Weise zu bestimmenden Temperaturen zu vergleichen, wodurch auch in diesem Punkte der Hauptforderung jedes rationellen Vergleichs — die zu vergleichenden Gegenstände unter verhältnismäßig gleiche Bedingungen zu stellen — Genüge geleistet werden soll.

Selbstverständlich müßten dabei auch die übrigen Zustandsbedingungen berücksichtigt werden, jedoch, da der Einfluß derselben, wie bereits hervorgehoben, verhältnismäßig gering ist, andererseits aber die Brauchbarkeit des eingeschlagenen Weges durch Berücksichtigung des Temperatureinflusses allein zur Genüge beurteilt werden kann, wollen wir dabei vorläufig bleiben, um die daraus entstehenden Resultate zu betrachten und sie mit denjenigen zu vergleichen, die auf anderen, oben auseinandergesetzten Wegen sich ergeben haben. Denn es sind ja wohl nur die Resultate, die über den Wert einer Theorie entscheiden.

Wir wählen nun als Maß der Leitvermögen von verschiedenen Elementen, der Einfachheit halber, das $N^{1/3}$fache des mittleren zwischenatomaren Leitvermögens der betreffenden Elemente, und zwar bei Temperaturen, die, wie oben auseinandergesetzt, zu bestimmen sind, und die wir kurz im Sinne obiger Ausführungen äquidistante Temperaturen $(T_2/n)$ nennen wollen. Dabei ist also $n$ gleich groß für die verschiedenen $T_2$ aller zu vergleichenden Elemente zu nehmen.

Damit wird nun das oben aus dem Begriff des zwischenatomaren Leitvermögens $\zeta = \varkappa (V/N)^{1/3}$ abgeleitete Maß des Leitvermögens $\varkappa_\tau V^{1/3}$ dahin präzisiert, daß $\tau = T_2/n$ gesetzt wird, und wir erhalten nunmehr für das endgültige Maß — wir bezeichnen es mit $Z T_2/n$ — des Leitvermögens die Größe

$$\varkappa T_2/n \, V^{1/3}.$$

Diese Größe betrachten wir als adäquates Maß des Leitvermögens einer Substanz. Diejenigen Vervollständigungen, die durch Berücksichtigung der benannten, wenig maßgebenden Faktoren im Ausdruck für $ZT_s/n$ eventuell zu machen sein werden, werden wohl, da sie durchaus nicht prinzipieller Natur sein können, an ihm nichts von Belang zu ändern imstande sein. Über seine Brauchbarkeit kann, wie gesagt, nur das Resultat der Berechnung der verschiedenen Elementen entsprechenden Werte entscheiden, zu welcher wir nun auch übergehen.

## III. Berechnung des zwischenatomaren Leitvermögens bei äquidistanten Temperaturen und Diskussion der erhaltenen Resultate.

Wir schreiten nun zur Berechnung der Werte für $ZT_s/n$ aus dem hierfür aufgestellten Ausdruck

$$ZT_s/n = \varkappa T_s/n\, V^{1/3}$$

für alle Elemente des periodischen Systems, für welche die hierzu erforderlichen Unterlagen, $\varkappa_0$, $v$, $T_s$, experimentell festgestellt sind. Die allermeisten Angaben hierzu sind der letzten Auflage des tabellarischen Werkes von Landolt-Börnstein[1]) entnommen, die $Z$-Werte konnten dabei für 25 Elemente erhalten werden, wobei das für alle Elemente gleich zu nehmende Verhältnis der Vergleichstemperatur $T$ zur Siedetemperatur $T_s$ gleich $^1/_7$ gewählt wurde, aus dem Grunde nämlich, weil bei diesen Temperaturen, $T_s/7$, für die Mehrzahl der Elemente sich die kürzesten Interpolationsstrecken ergeben, sowie direkte Beobachtungen in der Nähe der Temperaturen $T_s/7$ vorhanden sind. Die Resultate der Berechnung, sowie die Daten dazu sind in Tabelle 1 zusammengestellt und in Fig. 3 graphisch wiedergegeben.

Ein Vergleich der Fig. 3 mit den Fig. 1 A, 1 B und 2 läßt sofort die Resultate erkennen, die durch Einführung des Begriffes der äquidistanten Temperaturen in Verbindung mit demjenigen des zwischenatomaren Leitvermögens erreicht sind:

1. Die Maximalwerte der ersten Glieder jeder Periode bzw. Halbperiode stehen nicht mehr ihrer Größe nach gesondert von den Werten der übrigen Glieder, die in den $C$- und $C'$-Systemen, sowie auch im $A_{\beta\gamma}$-System ganz unverhältnismäßig geringer ausfallen als die ersten, sondern es stehen nunmehr die Maximalwerte einer Periode im innigen Zusammenhange mit den übrigen Werten der Periode, indem sie mit den

[1]) Landolt und Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl., 1923

letzteren eine gesetzmäßig abfallende Reihe von Werten bilden, was gleich unten auch zahlenmäßig nachgewiesen wird.

Tabelle 1.

| Per. | El. | $T_2$ °K | $T_{2/7} - 273$ °C | $\varkappa_0$ $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ . $10^{-4}$ | $\varkappa_{T_{2/7}}$ $\Omega^{-1}$ cm$^{-1}$ . $10^{-4}$ | $V^{1/3}$ cm | $\varkappa_{T_{2/7}} \cdot V^{1/3}$ $\Omega^{-1}$ . $10^{-4}$ | Bemerkungen |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 | Li | 1675 | — 34 | 11,7 | 13,6 | 2,35 | 32,1 | |
| 3 | Na | 1150 | — 109 | 22,4 | 37,1 | 2,87 | 106,5 | |
| | Mg | 1393 | — 74 | 23,0 | 32,1 | 2,37 | 76,0 | |
| | Al | 2300 | + 56 | 34,4 | 21,1 | 2,15 | 57,4 | |
| 4a | K | 1030 | — 126 | 15,3 | 27,1 | 3,57 | 96,4 | |
| | Ca | 1513 | — 57 | 19,0 | 23,6 | 2,96 | 69,9 | |
| | — | — | — | — | — | — | — | fehlen Angaben |
| | Cr | 2473 | + 80 | 38,5 | 24,8 | 1,98 | 48,5 | über $\varkappa_0$ |
| | — | — | — | — | — | — | — | fehlen Angaben |
| | Fe | 2723 | + 116 | 11,6 | 6,55 | 1,91 | 12,5 | über $\varkappa_0$ |
| 4b | Cu | 2573 | + 95 | 64,1 | 45,7 | 1,92 | 87,7 | |
| | Zn | 1179 | — 105 | 17,4 | 26,0 | 2,10 | 54,6 | |
| 5a | Rb | 969 | — 135 | 8,6 | 17,2 | 3,83 | 65,9 | |
| | — | — | — | — | — | — | — | fehlen Angaben |
| | Mo | 3833 | + 274 | 22,8 | 10,6 | 2,21 | 23,3 | über $\varkappa_0$ |
| 5b | Ag | 2223 | + 44 | 67,1 | 53,0 | 2,18 | 115,5 | |
| | Cd | 1040 | — 125 | 14,5 | 29,0 | 2,39 | 70,0 | |
| | In | 1773 | — 20 | 11,95 | 13,5 | 2,52 | 34,1 | |
| | Sn | 2543 | + 90 | 9,70 | 5,5 | 2,54 | 14,0 | |
| | Sb | 1713 | — 28 | 2,6 | 2,9 | 2,63 | 7,6 | |
| 6a | Cs | 943 | — 138 | 5,35 | 9,7 | 4,28 | 40,0 | |
| | — | — | — | — | — | — | — | fehlen Angaben |
| | W | 5073 | + 452 | 19,0 | 6,0 | 2,13 | 12,8 | |
| | — | — | — | — | — | — | — | " " |
| | Pt | 3804 | + 270 | 9,5 | 4,8 | 2,09 | 10,1 | |
| 6b | Au | 2773 | + 123 | 45,5 | 30,5 | 2,17 | 66,2 | |
| | Hg | 630 | — 183 | 1,06 | 14,2 | 2,43 | 34,1 | |
| | Tl | 1673 | — 34 | 5,70 | 6,8 | 2,58 | 17,5 | |
| | Pb | 1798 | — 16 | 5,05 | 5,3 | 2,66 | 14,1 | |
| | Bi | 1693 | — 31 | 0,91 | 1,01 | 2,77 | 2,8 | |

2. Die Gesetzmäßigkeit, die sich im Verlauf aller Werte einer Halbperiode kundgibt, besteht in einem allmählichen, ununterbrochen regelmäßigen Abfall der Werte vom ersten zum letzten Gliede jeder Halbperiode, während an den gleichen Stellen in den $C$- und $C'$-Systemen, sowie, wenn auch in geringerem Maße, im $A_{\beta\nu}$-System ein einheitliches Gesetz nicht beobachtet wird, und der Verlauf der Werte zeigt sowohl Fälle des Abfalls wie auch des Aufsteigens vor.

3. Es fällt im $Z$-System ein Dominieren der Werte für K, Rb und Cs, ebenso wie auch im $A_\beta$,-System, im Gegensatz zu den $C$- und $C'$-Systemen fort.

Das absolute Maximum fällt dem Silber zu, jedoch stellen die übrigen Maxima, nicht ausgenommen diejenigen von Cu und Au, keinesfalls unverhältnismäßig geringe Werte vor. Der regelmäßige, „glatte" Abfall

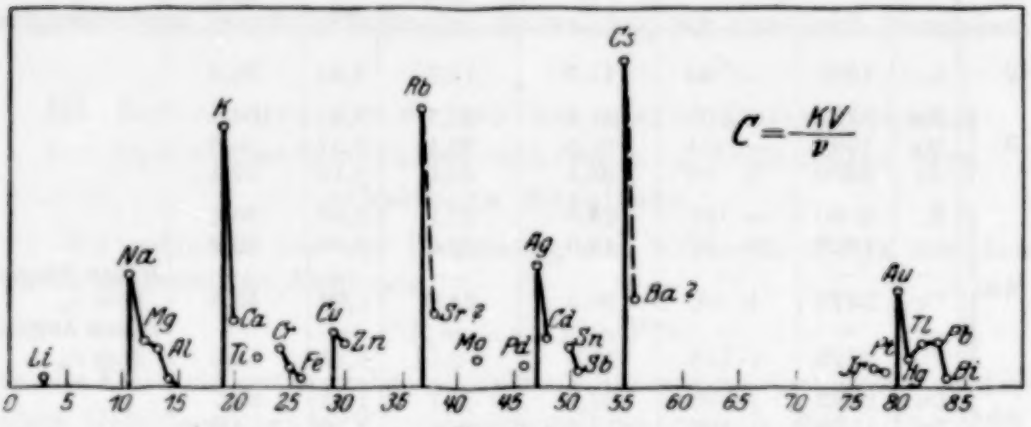



Fig. 1 A.

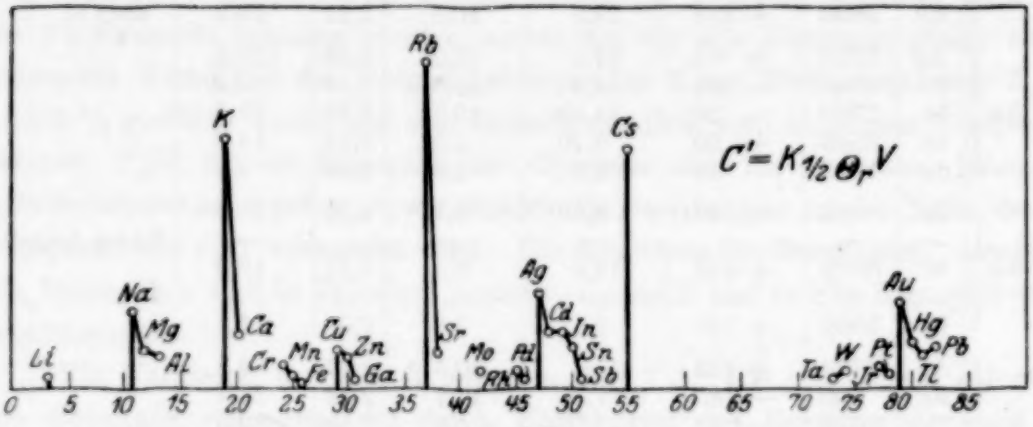



Fig. 1 B.

der Werte innerhalb einer Halbperiode kann naturgemäß am besten in den (5 b)- und (6 b)-Perioden verfolgt werden, da in diesen Halbperioden experimentelle Angaben für je fünf nacheinander folgende Glieder vorliegen, nämlich für Ag, Cd, In, Sn und Sb und für Au, Hg, Tl, Pb und Bi (vgl. Fig. 3).

In der letzten Reihe scheint bloß Wismut eine Ausnahme zu bilden. Jedoch ist diese nur eine scheinbare, wie gleich gezeigt werden soll: Wie aus Fig. 3 zu ersehen, kommt der $Z$-Wert für Bi recht tief zu liegen

und scheint mit der Regelmäßigkeit des Abfalls der übrigen $Z$-Werte der Halbperiode im Widerspruch zu stehen. Jedoch ist dieser Umstand, wie eine eingehendere Betrachtung lehrt, kein Widerspruch, sondern vielmehr eine Bestätigung der Theorie. Da nämlich Bi ein anormales Verhalten beim Schmelzen aufweist, indem es sein Leitvermögen „sprungweise“ vergrößert, statt es zu vermindern wie die übrigen Elemente,

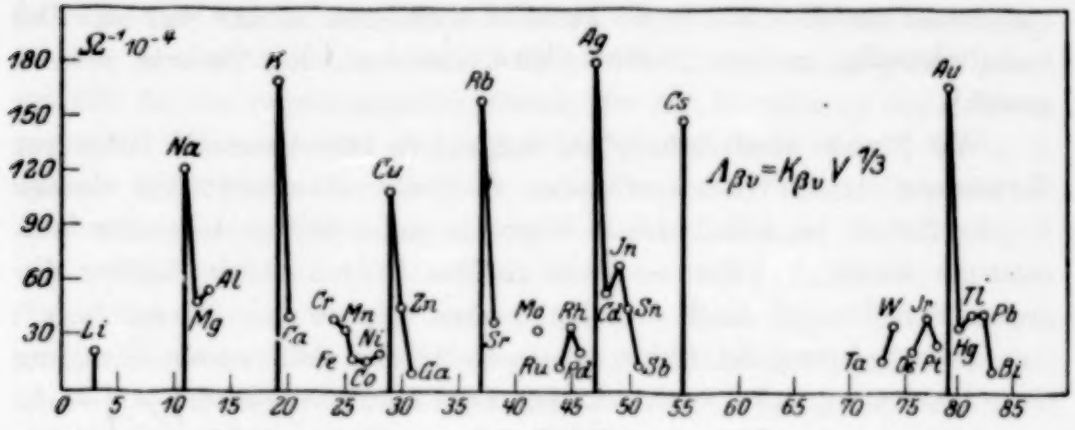



Fig. 2.

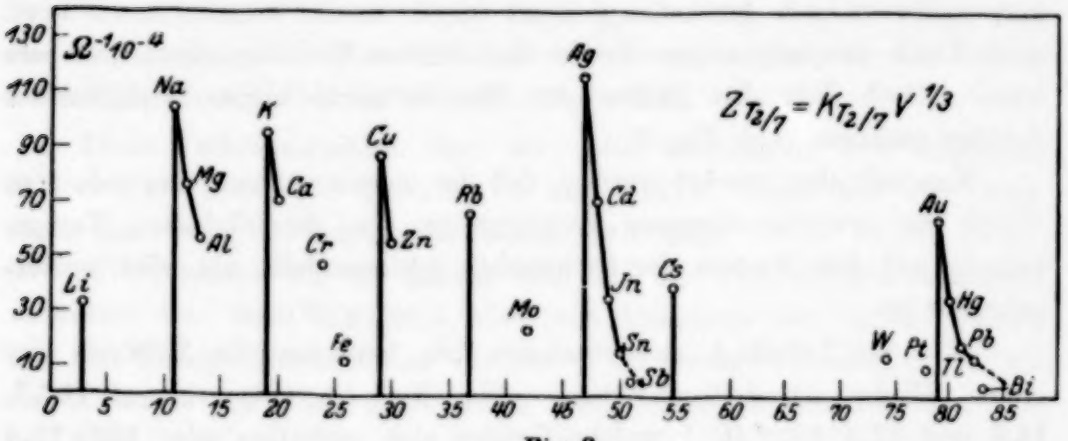



Fig. 3.

kann wohl in diesem Falle der „Sprung“, der nunmehr im entgegengesetzten Sinne stattfindet, nicht mehr vernachlässigt werden[1]), denn der $Z$-Wert verschiebt sich dadurch, im Vergleich zu denjenigen der übrigen Elemente, nicht mehr im gleichen, sondern im entgegengesetzten Sinne. Für den Fall des Bi darf also nicht mehr angenommen werden, daß die Fehler, die wegen Vernachlässigung des „Sprunges“ entstehen, sich aus-

[1]) Vgl. die Ausführungen der S. 628 betreffs des „Sprunges“.

gleichen, vielmehr muß beim Bi der Fehler dann doppelt hervortreten, und zwar so, daß sein $Z$-Wert im Vergleich mit den übrigen $\varepsilon$-Werten zu klein ausfällt. Denn offenbar würde Bi, falls es sich beim Schmelzen wie seine Nachbarn ausgedehnt hätte, viel „eher" den Zustand seiner vollen Disaggregation erreicht haben, sein Temperaturintervall $T_2 - T_1$ würde dann viel geringer ausfallen. Das heißt aber, daß seine Vergleichstemperatur $T_2/n$ gleichfalls viel geringer, also sein $Z$-Wert dementsprechend viel größer ausfallen würde, als es beim wirklichen Bi der Fall ist. Der verhältnismäßig geringe $Z$-Wert wird also von der Theorie vorausgesagt [1]).

Wir können somit behaupten, daß, sofern experimentelle Daten zur Berechnung der $Z$-Werte vorhanden sind, die oben erwähnte strenge Regelmäßigkeit im Abfall der $Z$-Werte in jeder Halbperiode sich ausnahmslos bestätigt. Nur an jenen Stellen in den ersten Hälften der großen Perioden, wo nach dem Bohrschen System der Atommodelle [2]) eine Umgruppierung der Untergruppen stattfinden soll, wo ein Übergang einer Elektronengruppe, bestehend aus zwei Untergruppen zu je vier, in eine solche aus drei Untergruppen zu je sechs Elektronen vor sich geht, wäre es wahrscheinlich, Unstetigkeiten im Abfall der $Z$-Werte zu erwarten, was vielleicht auch durch den $\varepsilon$-Wert für Cr in der vierten, sowie etwa auch durch denjenigen von Mo in der fünften Periode angedeutet sein kann. Doch läßt das Fehlen der Nachbarwerte nichts Bestimmteres darüber aussagen (vgl. Fig. 3).

Nun soll aber gezeigt werden, daß der Zusammenhang der relativen Werte der zwischenatomaren Leitvermögen bei äquidistanten Temperaturen mit dem System der Bohrschen Atommodelle ein viel weitergehender ist.

Wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, betragen die $Z$-Werte der ersten Glieder der dritten Periode: Na, Mg, Al, entsprechend **106,5**, **76,0** und **57,4** $10^{-4}\,\Omega^{-1}$, welche Größen sich verhalten wie: **100 : 71,4 : 54,0**. Die Zahlen der Elektronen in den äußersten in Bildung begriffenen Elektronengruppen (Valenzelektronen) der Atome dieser Elemente betragen entsprechend 1,2 und 3. Wenn wir nun die Ausdrücke $(8-1)^2$, $(8-2)^2$ und $(8-3)^2$ bilden, erhalten wir die Zahlen 49, 36 und 25, welche sich verhalten wie: **100 : 73,5 : 51,0,** also auf etwa 5 Proz. genau wie die $Z$-Werte für Na, Mg und Al.

[1]) Das gleiche gilt für Antimon, wenn auch in geringerem Maße (vgl. Fig. 3).

[2]) Vgl. Naturwissenschaften, 1923: Niels Bohrs Jubiläumsheft, darin Bohrs Nobelvortrag, S. 619.

Denselben Sachverhalt treffen wir auch in der ersten Hälfte der vierten Periode (4 a-Periode) an:

Die $Z$-Werte für K und Ca betragen **96,4** und **69,9**, Größen, die sich verhalten wie **100 : 72,5**, also auf wenige Prozent genau wie $(8-1)^2 : (8-2)^2$. Demnach sollen die $Z$-Werte der ersten Glieder jeder dieser Perioden sich verhalten wie die Quadrate der Zahlen der von Valenzelektronen noch freien Stellen in der äußersten (Valenz-) Schale des Atoms des betreffenden Elements. Es fällt allerdings schwer, zu entscheiden, in welchem Maße dieser Zusammenhang auch genau zutrifft, da die experimentellen Daten, die der Berechnung der $Z$-Werte zugrunde liegen, sowohl diejenigen der $\varkappa_0$- wie auch der $T_s$-Werte, ja nur als Mittelwerte verschiedener, wenn auch sehr vorsichtig gewählter Beobachtungen in Rechnung gezogen werden konnten, Beobachtungen, die von verschiedenen Beobachtern an verschieden reinen Proben ausgeführt waren, worüber später mehr. Jedoch kann dieser zahlenmäßige Zusammenhang wohl kaum auf einen Zufall zurückgeführt werden, zumal er sich weiter in analoger Weise verfolgen läßt. Betrachten wir nämlich die $Z$-Werte in den weiteren Perioden, in der (4 b)-Periode und der (5 b)-Periode, so entnehmen wir wieder der Tabelle 1, daß die $Z$-Werte für Cu- und Zn: **87,7** und **54,6**; diejenigen für Ag, Cd, In: **115,5**, **70,0** und **34,1** betragen. Diese Zahlenwerte verhalten sich für Cu, Zn wie **100 : 62,2**, für Ag, Cd, In wie **100 : 60,6 : 30,1**.

Diese Verhältniszahlen sind also ganz verschieden von denjenigen der $Z$-Werte für die Perioden 3 und (4 a). Wenn wir aber jetzt, statt der vorigen, Ausdrücke bilden wie folgt: $(8-1)^3$, $(8-2)^3$, $(8-3)^3$, erhalten wir die Zahlen 343, 216 und 125, die sich zueinander verhalten wie **100 : 62,9 : 36,4**, also [mit Ausnahme von In, für welches nur eine einzige Beobachtung vorliegt[1])] auf wenige Prozente genau, wie die $Z$-Werte der oben angeführten ersten Elemente der Perioden (4 b) und (5 b).

Wenn man nun in der Bohrschen Tabelle der Atommodelle den Aufbau der Atome der Perioden 3 und (4 a) mit denjenigen der Perioden (4 b) und (5 b) vergleicht, so ersieht man, daß, während sich der innere Aufbau der Atome der Elemente in den Perioden 3 und (4 a) dadurch charakterisiert, daß in ihnen die größtabgeschlossenen Elektronengruppen der Atome aus zwei Untergruppen (zu je vier Elektronen) bestehen, bestehen die größtabgeschlossenen Elektronengruppen der Atome in

[1]) Vgl. Landolt-Börnstein, 1923, S. 1047.

den Perioden (4 b) und (5 b) aus drei Untergruppen (zu je sechs Elektronen).

Es scheint somit ein Zusammenhang der $Z$-Werte nicht nur mit den Valenzelektronen der Atome des betreffenden Elements, sondern auch mit dem inneren Aufbau der Atome der betreffenden Halbperiode, nämlich mit der Zahl der Untergruppen, aus denen die größtabgeschlossenen Elektronengruppen der Halbperiode gebildet sind, in oben angegebener Weise zu bestehen.

Sollte nun dieser Zusammenhang allgemeine Gültigkeit beanspruchen, so müssen, ihm entsprechend, die $Z$-Werte der ersten Glieder der (6 b)-Periode sich verhalten wie die Zahlen der Reihe $(8-1)^4$, $(8-2)^4$, $(8-3)^4$, also wie 2401 : 1296 : 625, oder

$$100 : 54{,}0 : 26{,}0,$$

nachdem ja laut dem Bohrschen System der Atommodelle die größtabgeschlossene Elektronengruppe der Atome der Elemente dieser Halbperiode aus vier Untergruppen gebildet ist.

Die bezüglichen $Z$-Werte, nämlich für Au, Hg, Tl, betragen nun laut Tabelle 1 entsprechend: **66,2**, **34,1** und **17,5** ($10^{-4}\,\Omega^{-1}$). Diese Größen verhalten sich wie die Zahlen

$$100 : 51{,}5 : 26{,}4,$$

also wieder auf etwa 5 Proz. genau, wie es der vorausgesetzte Zusammenhang verlangt.

Wir gelangen somit zu folgender empirischen Beziehung:

Die zwischenatomaren Leitvermögen bei äquidistanten Temperaturen der ersten drei Glieder jeder Halbperiode des periodischen Systems der Elemente verhalten sich wie die $m$-ten Potenzen der Zahlen der von Valenzelektronen noch freien Stellen in der äußersten (Valenz-) Schale des Atoms des betreffenden Elements, wobei unter $m$ die Zahl der Untergruppen zu verstehen ist, aus welchen die größtabgeschlossene Elektronengruppe der Atome der betreffenden Halbperiode gebildet ist.

Diese Beziehung, wenn auch vorderhand ohne theoretische Deutung hingestellt, scheint doch wegen ihrer ausnahmslosen Gültigkeit der Erwähnung und Erwägung wert zu sein.

Es soll jedoch bereits an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß der Aufbau der gefundenen Beziehung, namentlich die Abhängigkeit der $Z$-Werte sowohl von der Valenz, als auch von den inneren Elek-

tronen des betreffenden Atoms, aus der allgemeinen Theorie des Atombaues als notwendige Folge hervorgeht. Es sind nämlich in jener Beziehung zwei wesentlich verschiedene Eigenschaften der $ZT_2/n$-Größe vereinigt. Erstens der sich in jeder Halbperiode wiederholende, oben genau charakterisierte Abfall der $Z$-Werte; zweitens die von Periode zu Periode steigende Geschwindigkeit jenes Abfalls, die durch die wachsenden Werte der Zahl $m$ wiedergegeben werden konnte. Da nun die erste eine rein periodische Eigenschaft der Ordnungszahl des Elementes, die zweite dies aber nicht ist, müssen die $Z$-Werte, der allgemeinen Theorie gemäß, sowohl durch die peripheren als auch durch die inneren Elektronen bestimmt sein, womit eben der Inhalt obiger empirischen Beziehung voll in Einklang ist.

Was nun wieder den Grad der Genauigkeit obigen Zusammenhanges betrifft, so muß hervorgehoben werden, daß, wenn man bedenkt, daß die $Z$-Werte, worauf bereits oben hingewiesen, aus Mittelwerten berechnet sind, einerseits wohl keine größere Genauigkeit, auch bei Vorhandensein einer theoretischen Unterlage, in der Übereinstimmung dieser Werte mit den sich aus den Ausdrücken $(8 - a)^m$ ergebenden Zahlen erwartet werden kann, andererseits aber eben deshalb auch nicht entschieden werden kann, wie genau der Ausdruck $(8 - a)^m$ die $Z$-Werte wiedergibt, nachdem die experimentellen Daten hierzu uns im Mittel nur auf etwa 5 Proz. genau bekannt sind. Obwohl diese mit großer Umsicht gewählt sind, wird wohl den Beobachtungen, die von der Hauptquelle, Landolts Tabellenwerk, angegeben werden, nicht stets das gleiche Gewicht beizumessen sein. Was nun ferner den Grad der Reinheit betrifft, so sind daselbst Beobachtungen mit enthalten, die an Proben von hervorragender Reinheit ausgeführt worden sind, doch darf aus dem Grunde, daß solche Beobachtungen nur an wenigen Elementen durchgeführt wurden, hiervon für unseren Zweck kein Gebrauch gemacht werden, denn sonst würden die übrigen zum Vergleich herangezogenen Elemente mit den obigen nicht unter entsprechend gleiche Bedingungen gestellt sein, ein Vergleich könnte daher nur zu unrichtigen Schlüssen verleiten. Man mußte suchen, stets so vorzugehen, daß nur Proben einer mittleren Reinheit zum Vergleich gelangten, denn eine solche durfte am ehesten bei allen Elementen vorausgesetzt werden. Überhaupt mag an dieser Stelle bemerkt sein, daß bei Verwendung eines reicheren und hauptsächlich eines gleichmäßigeren[1]) Beobachtungsmaterials manche der $Z$-Werte sich vielleicht

[1]) Von großer Bedeutung könnten hierfür die präzisen Messungen werden, die von Grüneisen und Goens begonnen sind (ZS. f. Phys. **26**, 260, 1924),

etwaige Korrekturen werden gefallen lassen müssen, doch kann das nur auf den Grad der Genauigkeit des oben aufgestellten zahlenmäßigen Zusammenhanges von Einfluß sein; das Hauptergebnis dieser Arbeit, nämlich der ausnahmslos regelmäßige Abfall der $Z$-Werte in jeder Halbperiode vom ersten nach dem achten Gliede hin, der sich als Ergebnis der Einführung des Begriffes des zwischenatomaren Leitvermögens in Verbindung mit demjenigen der äquidistanten Temperaturen herausgestellt hat, kann nicht durch ein Schwanken der experimentellen Daten um 3 bis 8 Proz. wesentlich verändert werden.

Zum Schluß mag noch ausdrücklich hervorgehoben werden, daß, wie schon übrigens aus dem Inhalt dieser Veröffentlichung selbst ohne weiteres klar ist, sie nicht als eine erschöpfende Antwort auf alle aufgeworfenen Fragen ausgegeben wird, sondern nur als erster Abschluß einer in Arbeit begriffenen Untersuchung zu betrachten ist. Ein weitergehendes Verfolgen der entwickelten Gesichtspunkte, ein Eingehen auf die aus denselben sich ergebenden Einzelheiten, wie die Berücksichtigung des Einflusses des Druckes, des Sprunges des Leitvermögens beim Schmelzen sowie der Ein- und Mehratomigkeit, des Befindens des Elements in der ersten oder zweiten Hälfte der großen Perioden, sollen den Gegenstand weiterer Untersuchung bilden.

Phys. Inst. d. I. Moskauer Staatsuniversität, Februar 1925.

falls dieselben auf größere zusammenhängende Gebiete des periodischen Systems ausgedehnt werden. Selbstverständlich müßte beim Vergleich der erhaltenen Werte nicht nur über die Achsenrichtung der Kristalle, sondern auch über das Kristallsystem diskutiert werden.

# Über das Wesen des Comptoneffekts: ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlung.

Von **W. Bothe** und **H. Geiger** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Mit neun Abbildungen. (Eingegangen am 25. April 1925.)

Übersicht: Es wird eine Versuchsanordnung angegeben, welche erlaubt, zwischen der bisherigen Auffassung vom Comptoneffekt und der von Bohr, Kramers und Slater vorgeschlagenen zu entscheiden. Nach der bisherigen Vorstellung müßte gleichzeitig mit jedem Streuquant ein Rückstoßelektron beobachtbar sein. Nach Bohr wäre der Zusammenhang viel loser und müßte bei der hier benutzten Versuchsanordnung praktisch verschwinden. Das Wesentliche der Anordnung läuft darauf hinaus, mit zwei Spitzenzählern ($e$-Zähler und $h\nu$-Zähler) die Rückstoßelektronen und die Streustrahlung eines sehr kleinen Volumens Wasserstoff getrennt zu registrieren, und zu untersuchen, ob Koinzidenzen zwischen den registrierten Ausschlägen auftreten. Die Versuche ergaben, daß etwa jeder elfte $h\nu$-Ausschlag mit einem $e$-Ausschlag zeitlich zusammenfiel. Dies ist nach der Bohrschen Vorstellung nicht verständlich, ist aber nach der älteren Vorstellung zu erwarten, wenn man die nicht zu vermeidende Unvollkommenheit der Versuchsbedingungen in Betracht zieht. — Der scharfe Nachweis der Koinzidenzen war zuerst dadurch sehr erschwert, daß, wie sich später herausstellte, die Spitzenzähler mit variablen Verzögerungen bis zu $^1/_{100}$ Sekunde arbeiteten. Erst als diese Verzögerungen dadurch praktisch behoben waren, daß dem Spitzenfeld ein homogeneres Feld überlagert wurde, konnte die Genauigkeit der Zeitmessung, welche im Laufe der Versuche auf $^1/_{10000}$ Sekunde stieg, voll ausgenutzt werden.

Kapiteleinteilung: 1. Zweck und Prinzip des Versuches. 2. Allgemeine Versuchsanordnung. 3. Zähler und Registrierung. 4. Begründung der gewählten Versuchsanordnung. 5. Orientierende Vorversuche. 6. Durchführung und Auswertungsverfahren bei den Hauptversuchen. 7. Versuchsgruppe I. 8. Versuchsgruppe II. 9. Nachweis und Beseitigung der Verzögerungen. 10. Versuchsgruppe III. 11. Gesamtresultate. 12. Fehlerdiskussion. 13. Blindversuche. 14. Schlußbemerkungen.

1. Zweck und Prinzip des Versuches. In ihrer neuen Theorie über das Wesen der Strahlung weichen Bohr, Kramers und Slater[1] bei der Deutung des Comptoneffekts von der ursprünglichen Vorstellung von Compton[2] und Debye[3] ab, indem sie dem Energie- und Impulssatz nur statistische Gültigkeit zuerkennen. Wir sehen im folgenden zunächst ab von dem unmodifizierten Anteil der Streuung, welcher ohne Wellenlängenänderung und ohne Elektronenrückstoß erfolgt, und welcher nach den bisher vorliegenden Versuchsergebnissen wohl nur von den fester gebundenen Atomelektronen herrührt. Man kann dann den Unter-

[1]) N. Bohr, H. A. Kramers und J. C. Slater, ZS. f. Phys. **24**, 69, 1924.
[2]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 207, 1923.
[3]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

schied zwischen den beiden Auffassungen auf folgende Form bringen: Es bedeute in Fig. 1 $h\nu$ ein homogenes Röntgenbündel, welches den Körper $C$ mit dem Streukoeffizienten $\sigma$ auf eine kurze Strecke $l$ durchsetzt. Von der gesamten Strahlung, welche der Brennfleck der Antikathode allseitig aussendet, sei ein Bruchteil $k$ in dem Raumwinkel des Primärbündels enthalten. Dann tritt nach Compton ein Bruchteil

$$w = k\sigma l \qquad (1)$$

der primären „Strahlungsquanten" mit den Elektronen in $C$ in Wechselwirkung; diese besteht darin, daß das gleiche Primärquant $h\nu$ zu Aussendung eines Streuquants $h\nu'$ und eines Rückstoßelektrons $e$ Anlaß gibt. Ein Streuquant wird also nach dieser Vorstellung grundsätzlich stets dann und nur dann zu beobachten sein, wenn ein Rückstoßelektron auftritt; von dem kleinen Bruchteil $w$ abgesehen, gehen die Primärwellen wirkungslos durch den Körper hindurch. Nach Bohr ist zwar die Zahl der erzeugten Rückstoßelektronen ebenfalls durch Gleichung (1) gegeben, außerdem aber soll jede primäre Elementarwelle an jedem getroffenen Elektron eine „virtuelle" Streuwelle erzeugen. Die Gesamtheit dieser von einer Primärwelle erzeugten Streuwellen soll einem sie völlig absorbierenden System einen Energiezuwachs $h\nu'$ mit der durch Gleichung (1) gegebenen Wahrscheinlichkeit $w$ erteilen können, denn diese Wahrscheinlichkeit ist ja dadurch bestimmt, daß im Mittel über eine große Zahl von Elementarwellen die Streustrahlung ebenso viele „Absorptions"-Akte induzieren muß, wie Rückstoßelektronen auftreten. Ob jedoch im Falle einer einzelnen Primärwelle ein solcher Energiezuwachs $h\nu'$ eintritt, ist völlig unabhängig davon, ob diese Primärwelle ein Rückstoßelektron erzeugt oder nicht. Daher ist die Wahrscheinlichkeit, daß eine beobachtbare Wirkung der Streustrahlung (z. B. Auslösung eines Photoelektrons $e'$) gleichzeitig mit dem Auftreten eines Rückstoßelektrons stattfindet, ebenfalls gleich $w$. Ebenso groß wäre nach Bohr auch die Wahrscheinlichkeit, daß gleichzeitig mit einem Photoelektron noch ein zweites durch dieselbe Streuwelle ausgelöst wird. „Gleichzeitig" bedeutet dabei stets: innerhalb der unmeßbar kleinen Abklingungszeit der Elementarwelle.

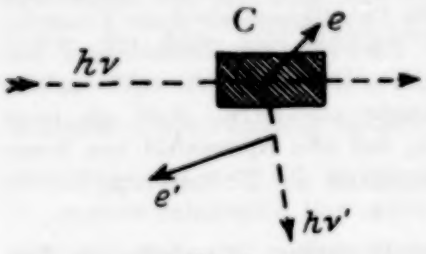


Fig. 1.

Die Wahrscheinlichkeit für derartig gleichzeitige Vorgänge (Koinzidenzen) ist also nach Bohr jedenfalls kleiner als 1 und kann beliebig klein gemacht werden, wenn man das Produkt $k\sigma l$ nur klein genug macht.

Dagegen ist nach der ursprünglichen Vorstellung von Compton und Debye die Wahrscheinlichkeit einer Koinzidenz genau gleich 1 und unabhängig von $k$, $\sigma$ und $l$. Zur Entscheidung zwischen diesen Konsequenzen der beiden Vorstellungsweisen dienten die im folgenden beschriebenen Versuche. Das Ergebnis spricht eindeutig zugunsten der

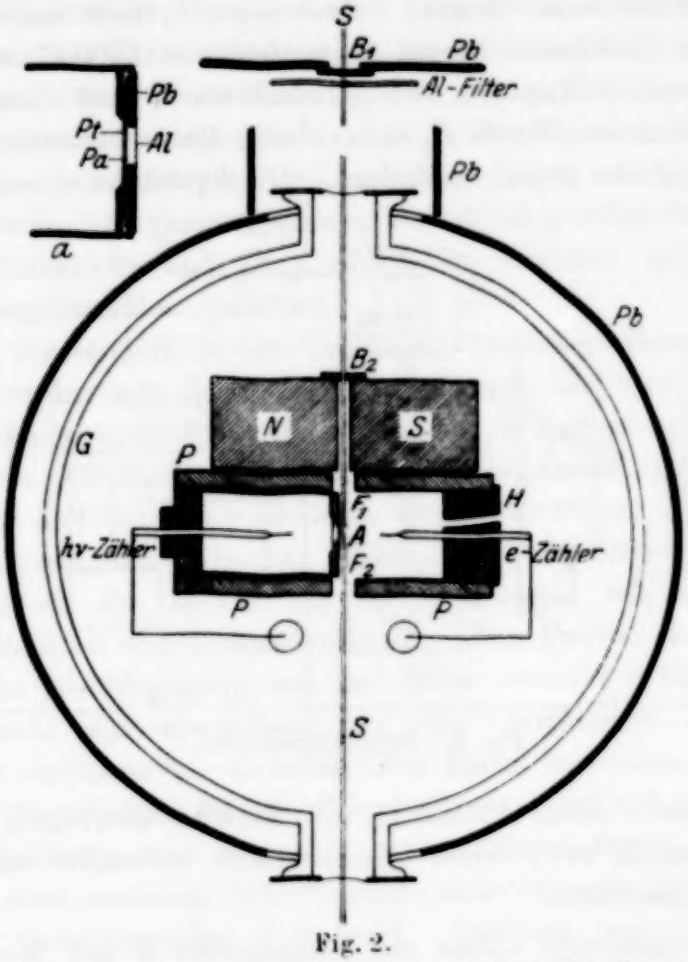



Fig. 2.
Versuchsanordnung im Horizontalschnitt. a: Stirnseite des $h\nu$-Zählers.

älteren Vorstellung und ist mit der Bohrschen Deutung des Comptoneffekts unvereinbar.

2. Allgemeine Versuchsanordnung. Das Prinzip der Versuchsanordnung haben wir bereits in einer früheren Notiz kurz mitgeteilt [1]). Das Strahlenbündel $SS$ (Fig. 2), welches durch zwei Blenden $B_1$ und $B_2$ von $1 \times 2$ mm Durchlaßfläche und 20 cm gegenseitigem Abstand begrenzt war, durchsetzte die mit Wasserstoff von Atmosphärendruck gefüllte

[1]) W. Bothe und H. Geiger, ZS. f. Phys. **26**, 44, 1924.

Glasglocke $G$, in der sich ein dickwandiger, horizontal und quer zur Strahlenrichtung liegender Hohlzylinder $PP$ aus Blei befand. Der Zylinder hatte 2,8 cm inneren Durchmesser und war innen und außen mit Messing verkleidet. Zwei rechteckige Ausschnitte $F_1$ und $F_2$ von $7 \times 10$ mm ermöglichten den Durchtritt des Strahlenbündels. Im Innern des Zylinders befanden sich die beiden Spitzenzähler, die im folgenden als $e$-Zähler und $h\nu$-Zähler unterschieden werden. Zwischen dem Zylinder und der Blende $B_2$ durchlief das Strahlenbündel ein Magnetfeld von 1500 $\Gamma$, welches durch einen permanenten Magneten $NS$ geliefert wurde und dazu diente, die an den Rändern der Blende $B_2$ entstehenden Photoelektronen am Eintritt in den Bleizylinder $P$ zu verhindern. Die Polschuhe waren ebenso wie

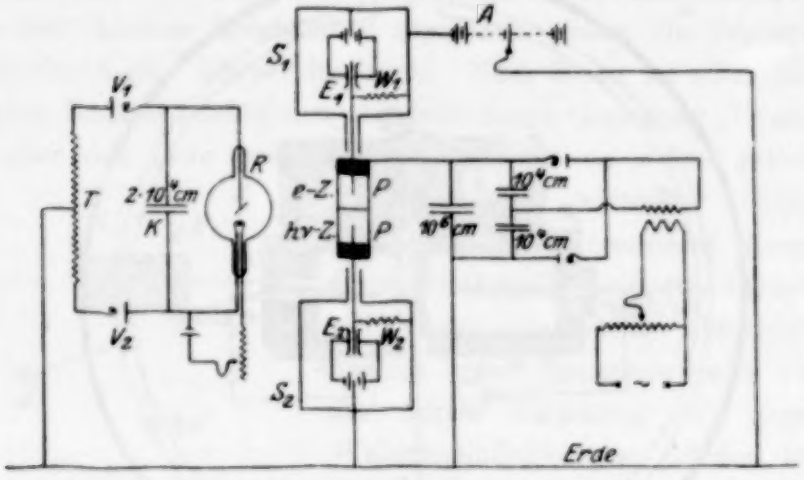



Fig. 3. Schaltungsschema.

die Ränder der Fenster $F_1$ und $F_2$ mit Paraffin überzogen, um Photoelektronen, welche etwa durch falsches Licht entstanden sein konnten, möglichst auszuschalten.

Als Strahlenquelle diente ein Coolidgerohr $R$ mit Wolframanode, das mit Gleichspannung von 70 kV betrieben wurde (Fig. 3). Zur Erzeugung der Gleichspannung diente ein Transformator $T$, betrieben mit 50 periodiger Wechselspannung, in Verbindung mit zwei Glühventilen [1]) $V_1$ $V_2$ und zwei parallel geschalteten Kondensatoren $K$ von je 0,01 $\mu$F. Die drei Glühkathoden wurden mit isoliert aufgestellten Akkumulatorenbatterien geheizt. Der Abstand des Anodenbrennflecks von der Blende $B_1$ betrug 20 cm (Fig. 2).

[1]) Die Glühventile wurden von der Osram-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür Herrn Direktor Dr. K. Mey auch an dieser Stelle gedankt sei.

Es wurde die inhomogene Bremsstrahlung des Coolidgerohres nach Filterung durch 1 mm Al benutzt [1]). Der Strahlengang wurde mit Hilfe eines Fernrohres so einjustiert, daß das Bündel in einem Abstand von etwa 1 mm an der Vorderfläche des $h\nu$-Zählers vorbeistrich. Photographische Kontrollaufnahmen ergaben, daß das Strahlenbündel sehr sauber ausgeblendet war und hinter der Blende $B_2$ bis zur Austrittsstelle aus der Glasglocke keinen festen Körper streifte (Fig. 2); auch bei starker Überexposition war außerhalb der geometrischen Strahlenbegrenzung keine merkliche Intensität festzustellen. Dieser Punkt ist sehr wesentlich, denn bei dem äußerst geringen Streuvermögen des Wasserstoffs, verglichen mit demjenigen fester Körper, könnten schon Spuren von falschem Licht sehr störend sein. Die ganze Apparatur war durch geerdete Bleihüllen *Pb*, welche die Glasglocke und das Coolidgerohr umgaben, gegen vagabundierende Röntgenstrahlen geschützt.

Die im Wasserstoff in der Umgebung von *A* erzeugten Rückstoßelektronen wurden von dem *e*-Zähler registriert, während die aus derselben Umgebung kommende Streustrahlung in den geschlossenen, mit Luft gefüllten $h\nu$-Zähler eintreten und dort Ausschläge hervorrufen konnte. Der $h\nu$-Zähler war mit einer Platinfolie *Pt* von 0,02 mm Dicke luftdicht abgeschlossen (Fig. 2a). Über der Platinfolie lag ein 1 mm dickes Bleiblech *Pb*, in das ein rundes Fenster von 6 mm Durchmesser geschnitten war (Sekundärblende). Das Fenster war um 1 mm entgegen der Strahlrichtung aus der Mitte versetzt. Die Größe der Sekundärblende war ausreichend, um den „wirksamen Bereich" des *e*-Zählers zu umfassen [2]). Zwischen dem Platin- und dem Bleiblech lag ein dünner Paraffinfilm *Pa* von 5 cm Luftäquivalent. Auch die Außenseite des Bleiblechs war mit einer ebenso dünnen Paraffinschicht überzogen und diese nochmals mit dünnster, auch über das Fenster hinwegreichender Aluminiumfolie *Al* bedeckt. Dadurch war eine elektrisch leitende und ebene Zähleroberfläche, die mit dem Zählergehäuse Kontakt hatte, auch für den *e*-Zähler geschaffen. Gleichzeitig war auf diese Weise das Elektronenemissionsvermögen derjenigen Teile, welche etwa von diffusen Röntgenstrahlen getroffen werden konnten, auf ein Minimum herabgedrückt.

---

[1]) Der Comptoneffekt, welcher bis vor kurzem nur an relativ langwelligen Strahlen direkt beobachtet wurde, ist neuerdings auch mit der verhältnismäßig harten Wolfram-*K*-Strahlung ($\lambda_{K\alpha} = 0{,}21$ Å) gefunden worden (P. A. Ross, Phys. Rev. **25**, 235, 1925). Dabei ist die modifizierte Linie relativ sogar noch stärker als bei weichen Strahlen.

[2]) W. Kutzner, ZS. f. Phys. **23**, 117, 1924.

3. Zähler und Registrierung. Die Zählerspitzen, welche teilweise aus feinen Platin- oder Stahlnadeln, teilweise aus winzigen Platinkügelchen bestanden, lagen in der Achse des Bleizylinders, 11 bis 13 mm von den Stirnflächen *Pt* bzw. *Al* zurück. Jede der beiden Spitzen war durch eine elektrostatisch geschützte Zuleitung mit einem Fadenelektrometer $E_1$ bzw. $E_2$ verbunden, das selbst wieder mit allem Zubehör in einen besonderen Schutzkasten $S_1$ bzw. $S_2$ eingeschlossen war (Fig. 3). An das gemeinsame Zählergehäuse *PP* war die Hochspannung gelegt, welche entweder von einer Hochspannungsbatterie oder, soweit diese nicht ausreichte, von einer Gleichrichteranlage geliefert wurde. Zur Konstanterhaltung der Spannung war im zweiten Falle dem Zählergehäuse außer den zur Gleichrichteranlage gehörigen Kondensatoren von $2 \times 10^4$ cm eine Kapazität von $10^6$ cm zugeschaltet. Die Spannung, die zwischen 1500 und 2500 Volt lag, konnte während eines Versuchs auf 10 Volt konstant gehalten werden, was vollständig ausreichte.

Da die beiden Zähler verschiedene Betriebsspannungen brauchten, konnte nur die eine Spitze ($h\nu$-Spitze) in der üblichen Weise über einen hohen Widerstand $W_2$ zur Erde abgeleitet werden. An der anderen Spitze lag über einen hohen Widerstand $W_1$ eine Gegenspannung *A*, die entsprechend einreguliert wurde. Auch der Schutzkasten $S_1$ lag auf demselben Potential.

Die Fäden der beiden Elektrometer $E_1$ und $E_2$ wurden dicht nebeneinander auf den Spalt *F* eines mit Motorantrieb versehenen Registrierapparates projiziert (Fig. 4). Die benutzten Bromsilberfilme hatten eine Breite von 1,5 cm und eine Länge von 75 m und liefen in 6 bis 10 Minuten ab. Diese hohe Geschwindigkeit war erforderlich, um den Zeitpunkt eines Ausschlags möglichst scharf erfassen zu können. Andererseits war aber die Entscheidung, ob tatsächlich Koinzidenzen auftraten, erst möglich, wenn für mehrere Stunden mit dieser Schnelligkeit registriert worden war. Der dadurch bedingte große Filmverbrauch setzte der Ausdehnung der Versuche eine natürliche Grenze [1]).

Die Bedingungen, denen die Zähler genügen mußten, konnten erst im Laufe der Versuche klar erkannt werden. Das Haupterfordernis war große Empfindlichkeit; als Maßstab für die Empfindlichkeit verschiedener Zähler diente die Zahl der Ausschläge, welche ein in bestimmte Entfernung vom Zähler gelegtes Radiumpräparat pro Minute hervorrief. Es

---

[1]) Bei der Bewältigung der großen Filmmengen wurden wir von Herrn E. Görke aufs wirksamste unterstützt.

zeigte sich bald, daß große Unterschiede vorhanden waren, die im wesentlichen von Spitzenabstand, Spitzenbeschaffenheit, Gasdruck und Gasinhalt abhingen. Z. B. war bei Wasserstoffüllung die Empfindlichkeit stets kleiner, die bei einem Stromstoß übergehende Elektrizitätsmenge aber sehr viel größer als in Luft. Als günstigste Gasfüllung erwies sich Luft von Atmosphärendruck, obwohl diese gewisse später zu besprechende Nachteile besitzt (Ziffer 9).

Als weitere Bedingung kommt hinzu, daß der Stromstoß im Zähler bei Eintritt eines Strahlenteilchens möglichst kurze Dauer bei großem Momentanwert der Stromstärke besitzen muß, damit der Einsatz des Fadenausschlags genügend steil erfolgt. Auch hier zeigten sich je nach der Spitzenbeschaffenheit erhebliche Unterschiede. Bald betrug die Dauer des Potentialanstiegs an der Spitze einige hundertstel, bald nur wenige

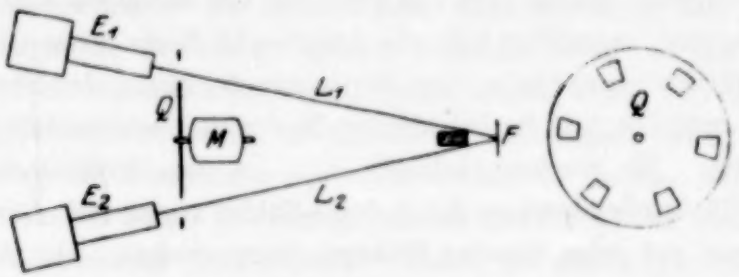



Fig. 4. Photographische Registrierung.

tausendstel Sekunden. Als untere erreichbare Grenze kann man etwa $^1/_{1000}$ Sekunde annehmen. Besondere Versuche zeigten, daß die Anstiegsdauer nicht etwa durch Trägheit des Elektrometerfadens vorgetäuscht war.

Bei der hohen Empfindlichkeit, die von den Zählern verlangt wurde, mußte die Spannung wesentlich höher gewählt werden, als etwa im Falle einer Zählung von $\alpha$-Strahlen. Die hohe Spannung bringt aber die Gefahr mit sich, daß die Zahl der spontanen Entladungen sich vergrößert. Da die Zahl der von der Streustrahlung erzeugten $h\nu$-Ausschläge sehr klein war, nämlich etwa 1 in der Minute, so war dieser Punkt für den $h\nu$-Zähler sehr wesentlich. Bei den entscheidenden Versuchen hatten wir die Zahl der spontanen Ausschläge im $h\nu$-Zähler auf 1 bis 2 in zwei Minuten herabgedrückt, was für ein Laboratorium, in dem radioaktiv gearbeitet wird, als sehr günstig angesehen werden muß. Wir lassen es jedoch dahingestellt, wieweit diese spontanen Ausschläge wirklich auf radioaktive Strahlung zurückzuführen sind.

4. Begründung der gewählten Versuchsanordnung. Als streuende Substanz fungierte ein prismatisches Wasserstoffvolumen vom

Querschnitt des Strahlenbündels und von einer Länge von etwa 6 mm entsprechend dem Durchmesser der Sekundärblende des $h\nu$-Zählers. Es war wesentlich, daß in diesem Volumen keine Absorptionsvorgänge, sondern nur Streuprozesse stattfanden, da anderenfalls durch das Auftreten von Photoelektronen usw. (Ziffer 12) störende Nebeneffekte zu befürchten waren. Es kam daher nur reiner Wasserstoff in Betracht, denn in diesem ist die Zahl der Photoelektronen verschwindend klein gegen die Zahl der Rückstoßelektronen, wie sowohl aus Absorptions-[1]) und Ionisationsmessungen[2]) hervorgeht, als auch durch Versuche nach der Nebelmethode[3]) direkt erwiesen ist. Der benutzte Wasserstoff war besonders rein, da er eine Wasserstoffverflüssigungsanlage durchlaufen hatte.

Die Rückstoßelektronen legen unter den vorliegenden Bedingungen in Wasserstoff Wegstrecken bis zu einigen Millimetern zurück, wie aus Versuchen hervorgeht, die der eine von uns[3]) mit fast derselben Strahlenquelle, wie hier benutzt, ausgeführt hat. In Anbetracht dieser kurzen Reichweite war es natürlich aussichtslos, eine bestimmte Richtung der Strahlen auszublenden, was den hier beabsichtigten Nachweis noch eindringlicher gestaltet hätte. Es wurden vielmehr alle in dem kritischen Volumen erzeugten Rückstoßelektronen durch den $e$-Zähler registriert, soweit dieser imstande war, auf jedes einzelne Elektron anzusprechen. Das Ansprechen des $e$-Zählers geht so vor sich, daß das Rückstoßelektron zunächst im kritischen Volumen eine dichte Ionenwolke erzeugt, welche dann durch das Feld mehr oder weniger vollständig in die unmittelbare Nähe der Spitze gezogen wird, wo sie durch Stoßionisation eine Entladung auslöst. Die kurze Reichweite der Rückstoßelektronen gewährleistet, daß praktisch nur die in dem kritischen Volumen vor der Sekundärblendenöffnung erzeugten Elektronen, nicht aber Elektronen aus Nachbargebieten zur Zählung gelangten. Die Zahl der $e$-Ausschläge variierte bei einem Röhrenstrom von 1,6 mA zwischen 300 und 500 pro Minute; eine weitere Steigerung der Stromstärke hätte zu Schwierigkeiten bei der Registrierung und Auswertung der $e$-Ausschläge geführt.

Von der zu den Rückstoßelektronen gehörigen Streustrahlung drang entsprechend der Apertur der Sekundärblende etwa $^1/_6$ durch die Platinfolie in den $h\nu$-Zähler ein. Durchtritt von Elektronen durch die Folie, deren Luftäquivalent rund 30 cm betrug, war ausgeschlossen. Das An-

[1]) C. W. Hewlett, Phys. Rev. **19**, 265, 1922; **20**, 688, 1922; A. R. Olson, E. Dershem und H. H. Storch, ebenda **21**, 30, 1923.

[2]) G. Shearer, Phil. Mag. **30**, 644, 1915.

[3]) W. Bothe, ZS. f. Phys. **16**, 319, 1923; **20**, 237, 1923.

sprechen des $h\nu$-Zählers auf die Streustrahlung muß man sich so vorstellen, daß diese an der Innenseite der Platinfolie Photoelektronen erzeugt, welche durch ihren Ionisationseffekt den Stromstoß auslösen. Eine einfache Überlegung zeigt jedoch, daß auf diese Weise nur ein geringer Bruchteil der einfallenden $h\nu'$-Quanten von dem Zähler registriert werden kann. Die Photoelektronen kommen nämlich wegen ihres geringen Durchdringungsvermögens nur aus einer sehr dünnen Oberflächenschicht zum Austritt; in dieser Schicht wird aber nur ein sehr kleiner Teil der Streustrahlung absorbiert. Der Ausbeutefaktor, d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein in den $h\nu$-Zähler eintretendes Quant von dem Zähler registriert wird, kann daher nur etwa gleich dem Verhältnis der Absorptionskoeffizienten der Wellenstrahlung und der Photoelektronen sein. Für die hier in Betracht kommende Strahlung ist danach etwa ein Ausbeutefaktor von $^1/_{1000}$ zu erwarten. Es besteht kein einfacher Weg, den Ausbeutefaktor günstiger zu gestalten. Dieser Umstand bringt es mit sich, daß auf der $h\nu$-Seite die Ausschläge sehr selten waren, etwa 1 in der Minute. Der kleine Nutzeffekt wäre an sich ohne Bedenken; denn wenn der $e$-Zähler auf jedes Elektron ansprechen würde, so müßte, falls die alte Auffassung von der Natur des Streuprozesses zutrifft, jeder $h\nu$-Ausschlag mit einem $e$-Ausschlag koinzidieren. Dabei ist allerdings von der unmodifizierten Streustrahlung abgesehen, die nicht mit Elektronenrückstoß verbunden ist. Über die Größe des unmodifizierten Anteils an der Gesamtstreustrahlung liegen für Wasserstoff keine direkten Erfahrungen vor. Doch steht wohl fest, daß er beim Wasserstoff kleiner ist als bei irgend einer anderen Substanz, da sich im allgemeinen eine Zunahme des unmodifizierten Anteils mit steigender Ordnungszahl des Streustrahlers ergeben hat [1]).

Aber auch aus geometrischen Gründen ist der obige Idealfall nicht zu realisieren. Es läßt sich nämlich nicht ausschließen, daß Streustrahlung auch von solchen Stellen des Primärbündels in den $h\nu$-Zähler gelangt, welche außerhalb des wirksamen Bereichs des $e$-Zählers liegen. Ferner kann auch nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob der $e$-Zähler auch wirklich auf jedes im kritischen Volumen ausgelöste Streuelektron anspricht. Es kommen schließlich zu den eigentlichen $h\nu$-Ausschlägen noch die spontanen Ausschläge, deren Zahl, wie oben bereits erwähnt, von der gleichen Größenordnung war.

---

[1]) A. H. Compton, Phil. Mag. **46**, 897, 1923; P. A. Ross, Phys. Rev. **25**, 235, 1925.

Zur Klärung dieser Verhältnisse dienten die folgenden Versuche, welche gleichzeitig darüber Aufschluß gaben, ob die beobachteten $h\nu$- und $e$-Ausschläge von der theoretisch zu erwartenden Häufigkeit waren.

5. Orientierende Vorversuche. a) Um einen Anhalt über die Ausbeute im $e$-Zähler zu gewinnen, wurde das die Zählräume trennende Platinblech durch dünnste Aluminiumfolie ersetzt und die Glocke dann mit Luft statt mit Wasserstoff gefüllt. Das Röntgenbündel erzeugte nun im kritischen Volumen eine beträchtliche Anzahl von Photoelektronen von einigen Zentimetern Reichweite. Einzelne dieser Elektronen konnten beide Zähler gleichzeitig zum Ansprechen bringen, indem sie nicht nur im $e$-Zähler, sondern nach Durchdringen der Aluminiumfolie auch im $h\nu$-Zähler Ionisation erzeugten. Als übereinstimmendes Resultat aus mehreren derartigen Versuchen ergab sich, daß im Mittel jeder fünfte Ausschlag am $h\nu$-Zähler mit einem Ausschlag am $e$-Zähler zeitlich zusammenfiel. Daraus ist zu schließen, daß der Ausbeutefaktor des $e$-Zählers (d. h. die Wahrscheinlichkeit, daß ein im kritischen Volumen entstehendes bzw. dieses Volumen durchlaufendes Elektron von dem $e$-Zähler angezeigt wird) etwa $^1/_5$ beträgt [1]). Bezüglich des Verfahrens zur Auffindung der Koinzidenzen wird auf Ziffer 6 verwiesen.

b) Entsprechende Versuche wurden auch mit den $\beta$-Strahlen von Radium D + E ausgeführt, was den Vorteil hatte, daß die Versuchsbedingungen gegenüber den eigentlichen Messungen nicht geändert zu werden brauchten. Es befand sich also wieder das Platinblech vor dem $h\nu$-Zähler und die Glocke war mit Wasserstoff gefüllt. Die $\beta$-Strahlen traten durch einen Kanal in den Hartgummistopfen $H$ in Richtung auf $A$ in den Zählkammern ein (Fig. 2). Diese Versuche ergaben einen wesentlich kleineren Ausbeutefaktor als die zuerst beschriebenen, nämlich $^1/_{20}$. Dies ist aber verständlich, weil bei diesen Strahlen, namentlich in Wasserstoff, das Ionisierungsvermögen pro Zentimeter Bahn wesentlich kleiner ist als bei den Photoelektronen.

c) Es wurde der Ausbeutefaktor des $e$-Zählers speziell für die hier in Frage kommenden Rückstoßelektroden aus der Intensität des primären Strahlenbündels berechnet. Zur Messung der Intensität war hinter der Glasglocke eine zylindrische Ionisationskammer von 8 cm Durchmesser und 20 cm Länge in den Strahlengang eingeschaltet. Diese Kammer war

[1]) Dies schließt natürlich nicht aus, daß in dem zentralen Teil der verhältnismäßig großen Blendenöffnung die Ausbeute 1 betrug, wofür die Versuche von A. F. Kovarik (Phys. Rev. **23**, 559, 1924) und von K. G. Emeléus (Proc. Cambr. Phil. Soc. **22**, 400, 1924) sprechen.

in bekannter Weise so konstruiert, daß nur die Ionisation der in der Luft ausgelösten Photoelektronen gemessen wurde, während die Wirkung der Wandstrahlung durch Schutzelektroden ausgeschaltet war [1]). Der Ionisationsstrom wurde für eine Strahlenlänge von 10 cm und bei normalem Röhrenstrom von 1,6 mA zu $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ ESE, entsprechend $2{,}5 \cdot 10^{8}$ Ionenpaaren pro Minute ermittelt. Hieraus konnte in folgender Weise auf die ungefähre Zahl der Quanten im Primärbündel geschlossen werden: Bezeichnet $J(\lambda)\,d\lambda$ die spektrale Verteilung der Energie (pro Minute) im Primärbündel, so ist

$$n_1 = \frac{1}{hc}\int \lambda\, J(\lambda)\, d\lambda$$

die gesamte Zahl der primären Quanten pro Minute. Die Zahl der pro Minute in der Meßkammer erzeugten Ionen ist für den Spektralbereich $d\lambda$ gleich $J(\lambda)\,d\lambda\, a\tau/E$, wenn $a$ die effektive Länge der Ionisationskammer ($= 10$ cm), $\tau$ den wahren Absorptionskoeffizienten für die Wellenlänge $\lambda$ in Luft, $E$ den Energieverbrauch zur Erzeugung eines Ionenpaares bezeichnet. Für den Absorptionskoeffizienten $\tau$ kann man ansetzen [2]):

$$\tau = K\lambda^3; \quad K = 2{,}7 \cdot 10^{21}.$$

Die Ionisationsenergie $E$ sehen wir der Einfachheit halber als unabhängig von der Wellenlänge an. Dann wird die gesamte Zahl $n_2$ der in der Kammer pro Minute gemessenen Ionen:

$$n_2 = \frac{aK}{E}\int \lambda^3 J(\lambda)\, d\lambda = 2{,}5 \cdot 10^{8}.$$

Mithin ist die Zahl der Primärquanten pro Minute:

$$n_1 = n_2 \frac{E}{aKhc\bar{\lambda}^2}, \quad \text{wo} \quad \int \lambda J(\lambda)\, d\lambda \Big/ \int \lambda^3 J(\lambda)\, d\lambda = 1/\bar{\lambda}^2$$

gesetzt ist. Die „mittlere wirksame Wellenlänge“ $\bar{\lambda}$ wurde aus der Spektralkurve von Bouwers [3]) durch graphische Auswertung der beiden Integrale ermittelt zu $\bar{\lambda} = 4{,}3 \cdot 10^{-9}$ cm. Nimmt man für $E$ den von Grebe [4]) für 0,4 Å angegebenen Wert von 87 Volt, so wird

$$n_1 = 3{,}5 \cdot 10^{8} \text{ pro Minute.}$$

---

[1]) Vgl. z. B. H. Behnken, Phys. ZS. **23**, 3, 1924.
[2]) F. K. Richtmyer und F. W. Warburton, Phys. Rev. **22**, 539, 1923.
[3]) A. Bouwers, Physica **5**, 8, 1925.
[4]) L. Grebe, Phys. ZS. **25**, 599, 1924.

Von dieser Zahl wird ein Bruchteil $\sigma l = 2 \cdot 10^{-5}$ im kritischen Volumen gestreut, d. h. 7000 Quanten pro Minute, wenn man für den Massenstreukoeffizienten $\sigma/\varrho$ den theoretischen (Thomsonschen) Wert 0,4 einsetzt, welcher auch experimentell ungefähr bestätigt wurde; $l$ ist gleich 0,6 cm, wie oben bereits angegeben. Ebenso viele Rückstoßelektronen wären zu erwarten, wenn jeder Streuprozeß ein Comptonprozeß wäre. Beobachtet wurden durchschnittlich 400 Rückstoßelektronen pro Minute.

Diese Berechnung kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, vor allem wegen der großen Unsicherheit hinsichtlich des Energieverbrauchs pro Ionenpaar; sie zeigt aber, daß die beobachtete Zahl der $e$-Ausschläge die theoretisch zu erwartende war, wenn man einen Ausbeutefaktor von etwa $^1/_{15}$ annimmt. Ist der Energieverbrauch pro Ionenpaar kleiner, als hier angenommen, wofür Angaben von Kulenkampff[1]) und C. T. R. Wilson[2]) zu sprechen scheinen, so wird der Ausbeutefaktor günstiger; außerdem ist zu beachten, daß der Ausbeutefaktor sich hier auf die gesamte Streuung und nicht nur auf die mit Elektronenrückstoß verbundene bezieht.

Da pro Minute etwa ein $h\nu$-Ausschlag beobachtet wurde und wegen der Apertur der Sekundärblende nur $^1/_6$ der erzeugten Streustrahlung in den $h\nu$-Zähler eintreten konnte, so ergibt sich hieraus der Umsetzungsfaktor für den $h\nu$-Zähler zu $6/7000 \sim 1/1200$ in Übereinstimmung mit der theoretisch ungefähr zu erwartenden Zahl (Ziffer 4).

d) Die Versuche a) bis c) bezogen sich in der Hauptsache auf den $e$-Zähler. Durch die folgenden Versuche sollte festgestellt werden, ob auch die beobachteten $h\nu$-Ausschläge wirklich von der Streustrahlung des Wasserstoffs herrührten. Die Glocke $G$ wurde mit Luft gefüllt und die Zahl der $h\nu$-Ausschläge bei normalem Röhrenstrom als Funktion des Druckes aufgenommen. Es ergab sich Proportionalität zwischen der Zahl der $h\nu$-Ausschläge und dem Druck; bei Atmosphärendruck betrug die Zahl im Mittel 7 pro Minute. Da nach der Thomsonschen Theorie im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen der Streukoeffizient proportional der Elektronenzahl pro Kubikzentimeter gesetzt werden kann, so ist für Wasserstoff von Atmosphärendruck 1 Ausschlag pro Minute zu erwarten[3]). Das entspricht etwa der beobachteten Zahl. Wurde bei

[1]) Siehe Diskussion im Anschluß an Vortrag von Grebe a. a. O.

[2]) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. (A) **104**, 1 u. 192, 1923.

[3]) Bei der bekannten hohen Empfindlichkeit des Spitzenzählers für Röntgenstrahlen gibt dies ein gutes Bild von der äußersten Geringfügigkeit der zu untersuchenden Streuintensität.

Wasserstoffüllung der Druck auf 10 cm reduziert, so war kein Unterschied mehr gegen die Zahl der spontanen Ausschläge zu finden.

Das Ergebnis der Versuche a) bis d) kann dahin zusammengefaßt werden, daß auf etwa 10 $h\nu$-Ausschläge eine Koinzidenz zu erwarten ist, falls die alte Vorstellung vom Comptoneffekt zutrifft; andererseits müßte nach Bohr entsprechend der Gleichung (1) der Prozentsatz der Koinzidenzen um einen Faktor $w$ von der Größenordnung $10^{-11}$ kleiner sein, d. h. es wären praktisch keine Koinzidenzen zu erwarten.

6. Durchführung und Auswertungsverfahren bei den Hauptversuchen. Vor Beginn einer Registrierung wurden alle Versuchsbedingungen kontrolliert, insbesondere wurde die Zahl der spontanen Ausschläge und die Empfindlichkeit der Zähler festgestellt. Die Anforderungen, die an die Zähler gestellt wurden, steigerten sich im Laufe der Versuche, und oft war es nötig, mehrmals die Zähler auszuwechseln, ehe ein Versuch begonnen werden konnte. Nach Aufnahme und Fertigstellung eines Filmes erfolgte die Auswertung in folgender Weise: es wurde abgezählt: 1. die mittlere Zahl $N$ der $e$-Ausschläge pro Sekunde, 2. die Gesamtzahl $Z$ der $h\nu$-Ausschläge (einschließlich der spontanen Ausschläge), 3. die Zahl $C$ derjenigen $h\nu$-Ausschläge, welche mit einem $e$-Ausschlag koinzidierten, d. h. von dem nächstliegenden $e$-Ausschlag einen Abstand hatten, der kleiner war als ein gewisses kritisches Intervall $\tau$. Als solches Intervall wurde bei den ersten Versuchen $^1/_{100}$, bei den späteren $^1/_{1000}$ Sekunde gewählt. Das Intervall $\tau$, dessen Ablesung durch besondere Zeitmarken auf dem Film ermöglicht wurde, war stets erheblich größer gewählt, als der Ablesegenauigkeit entsprach, da sich nicht mit Sicherheit vorhersagen ließ, ob bei absolut gleichzeitigem Strahleneintritt in beide Zähler auch die Elektrometer genau gleichzeitig ansprechen. Es erwies sich auch als zweckmäßig, zwischen Koinzidenzen zu unterscheiden, bei denen der $h\nu$-Ausschlag dem $e$-Ausschlag nachfolgte ($C_+$), und solchen, bei denen er vorausging ($C_-$).

Das Auftreten von so definierten Koinzidenzen ist in jedem Falle zu erwarten, auch bei völliger Unabhängigkeit der beiden Zählreihen, und zwar um so mehr, je größer das kritische Intervall gewählt wird. Die mittlere Häufigkeit dieser „zufälligen" Koinzidenzen läßt sich aus der Dichtigkeit der beiden Zählreihen einfach berechnen, und die Aufgabe besteht darin, zu untersuchen, ob darüber hinaus noch „systematische" Koinzidenzen auftreten. Bei unseren Versuchen war die Wahrscheinlichkeit, daß ein einzelner $h\nu$-Ausschlag zufällig mit einem $e$-Ausschlag koinzidierte, stets so klein, daß sie einfach gleich $N\tau$ gesetzt werden konnte:

daher ist die mathematische Erwartung $E$ für die Zahl der zufälligen Koinzidenzen:

$$E = ZN\tau. \tag{2}$$

Die wirkliche Zahl zufälliger Koinzidenzen wird von Versuch zu Versuch um diesen Mittelwert schwanken, daher kann die Existenz systematischer Koinzidenzen nur dann als erwiesen betrachtet werden, wenn die gefundene Zahl der Koinzidenzen ($C_+$ oder $C_-$) genügend weit außerhalb der Grenzen dieser Schwankungen liegt. Die mittlere absolute Schwankung beträgt $\sqrt{E}$. Die Wahrscheinlichkeit, daß z. B. ein bestimmter Wert $C_+$ durch rein zufällige Koinzidenzen entsteht, ist nach dem Poissonschen Theorem[1]) gegeben durch:

$$p(C_+) = \frac{E^{C_+}}{C_+!}\, e^{-E}. \tag{3}$$

Die Wahrscheinlichkeit $P$, daß ein bestimmter Wert $C_+$ oder ein noch größerer eintritt, ist:

$$P = \sum_{C_+}^{\infty} p(C_+). \tag{4}$$

Dieser Ausdruck gibt das Maß für die Unwahrscheinlichkeit, daß ein beobachteter Überschuß von $C_+$ über $E$ durch rein zufällige Schwankungen entstanden ist. Entsprechendes würde natürlich für $C_-$ gelten. Im folgenden sollen die hier eingeführten Bezeichnungen sich nicht auf einen einzelnen Film, sondern auf eine ganze Versuchsgruppe beziehen.

Die Entwicklung und Auswertung eines Filmes nahm erhebliche Zeit in Anspruch, so daß an einem Tage im allgemeinen nicht mehr als eine Aufnahme gemacht werden konnte. Im folgenden sind sämtliche Aufnahmen in drei Gruppen geteilt, von denen jede sich über mehrere Wochen erstreckte. Die Versuchsgruppen unterscheiden sich durch gesteigerte Verschärfung des Nachweises der Koinzidenzen. Innerhalb einer Gruppe wurden die Versuchsbedingungen nicht oder nur unwesentlich abgeändert.

7. Versuchsgruppe I. Die Zeitmarken wurden bei dieser Gruppe in der Weise gewonnen, daß die 50periodigen Schwingungen der Spannungsquelle mit Hilfe kleiner Antennen auf die Fäden gelegt wurden. Die Amplituden betrugen etwa 1 Volt, die Ausschlagsgröße bei Eintritt eines Strahlenteilchens entsprach dem 5- bis 20fachen. Als kritisches Intervall wurde $^1/_2$ Schwingung $= {}^1/_{100}$ Sekunde gewählt. Die Gesamtdauer der Aufnahme betrug 73 Minuten, die Zahl der $h\nu$-Ausschläge war

[1]) Siehe z. B. H. Bateman, Phil. Mag. **21**, 745, 1911.

$Z = 168$, die Zahl der Koinzidenzen $C = 11$, davon $C_+ = 8$ und $C_- = 3$. Die mathematische Erwartung für die Zahl zufälliger Koinzidenzen betrug $E = 5{,}4$ nach jeder Seite. Bei $C_+$ ist ein Überschuß über die Erwartung angedeutet, wenn er auch nur wenig außerhalb der mittleren Schwankung liegt. Deutlicher ist der Überschuß von $C_+$ über $C_-$. Im ganzen gibt diese Versuchsreihe kein Resultat; doch war es auffallend, daß der kleine Überschuß an $C_+$ eigentlich nur den Aufnahmen zu verdanken war, bei denen uns die Versuchsbedingungen besonders günstig erschienen.

Bei dieser Versuchsgruppe waren noch nicht die Anforderungen bekannt, die an die Zähler gestellt werden konnten und mußten, und die der Diskussion in Ziffer 3 und 4 zugrunde gelegt sind. Hierzu gelangten wir erst in der folgenden Versuchsgruppe.

8. Versuchsgruppe II. Außer durch Verbesserung der Zähler wurde die Anordnung noch in Richtung einer schärferen Erfassung der Koinzidenzen vervollkommnet. Hierzu war es erforderlich, daß die Ausschläge möglichst scharf einsetzen, was nur bei sehr kleiner Eigenperiode der Instrumente zu erzielen ist. Wir haben Versuche mit einem Siemens-Oszillographen ausgeführt, aber am geeignetsten erwies sich schließlich doch das Fadenelektrometer mit feinsten Fäden.

Die Messung der zeitlichen Abstände wurde in folgender Weise verbessert. In den Strahlengang der beiden Elektrometer $E_1$ und $E_2$ wurde eine rotierende Lochscheibe $Q$ (Fig. 4) derart eingeschaltet, daß sie bei einer Umdrehung 6 mal die beiden Lichtbündel $L_1$ und $L_2$ gleichzeitig abschnitt. Der mit der Lochscheibe direkt gekoppelte Motor $M$ war auf eine Tourenzahl von 4000 pro Minute einreguliert, so daß 400 Unterbrechungen pro Sekunde erfolgten. Es entstanden so auf dem Film lauter Einzelaufnahmen von $^1/_{1600}$ Sekunde Dauer und $^1/_{400}$ Sekunde Abstand; diese bildeten eine sehr feine Querstreifung des Filmes, welche durch das Schattenbild des Fadenelektrometers durchbrochen war. Der Einsatz eines Ausschlages konnte auf einen Streifenabstand genau festgelegt werden, was sich zunächst als ausreichend erwies. Von anderen Verfahren, welche sich weniger bewährten, sei nur eines als scheinbar sehr naheliegend erwähnt: Wir schalteten beide Zähler in entgegengesetztem Sinne an das gleiche Elektrometer, so daß bei einer genauen Koinzidenz die beiden nach verschiedenen Seiten gehenden Ausschläge sich zum größten Teil kompensieren mußten. Aus mehreren Gründen, z. B. wegen der in Ziffer 9 beschriebenen Verzögerungserscheinungen, erwies sich dieses Verfahren als unbrauchbar.

Die Gesamtdauer der Versuchsgruppe betrug 134 Minuten, als kritisches Intervall galt $\tau = {}^1/_{100}$ sec, die Zahl der $h\nu$-Ausschläge war $Z = 188$, die Zahl der Koinzidenzen $C_+ = 31$, $C_- = 12$, die mathematische Erwartung $E = 16{,}2$. Der Unterschied von $C_-$ gegen $E$ liegt innerhalb der wahrscheinlichen Schwankungsgrenzen, dagegen ist der Überschuß von $C_+$ gegenüber $E$ so beträchtlich, daß er nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit als zufällig angesehen werden kann. Aus Gleichung (4) berechnet sich die Wahrscheinlichkeit, daß bei einer Erwartung von 16,2 Koinzidenzen 31 oder mehr auftreten zu $7 \cdot 10^{-4}$.

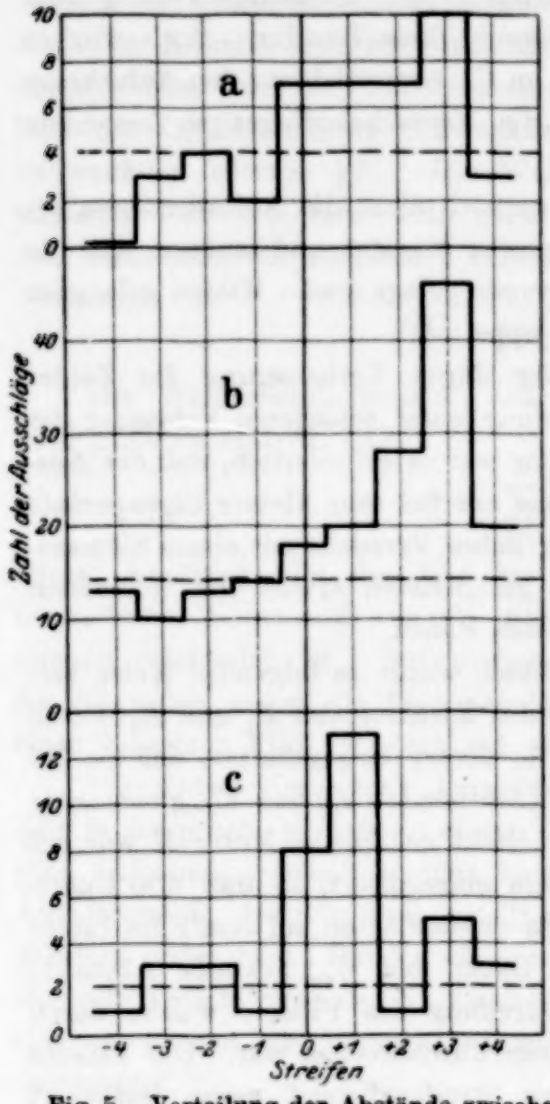



Fig. 5. Verteilung der Abstände zwischen $e$- und $h\nu$-Ausschlägen.

a: Versuchsgruppe II } ohne Wulst,
b: $\beta$-Strahlversuche }
c: „ mit Wulst.
— — — — Mathematische Erwartung bezogen auf ${}^1/_{400}$ Sekunde.
Ein Streifen gleich ${}^1/_{400}$ sec.

Das Resultat dieser Analyse ist also, daß ein deutlicher Überschuß solcher Koinzidenzen auftritt, bei welchen der $h\nu$-Ausschlag dem $e$-Ausschlag nachfolgt. Dieser Überschuß verteilt sich über das ganze Intervall von ${}^1/_{100}$ Sekunde, wie Fig. 5 (Kurve a) zeigt. Dieses Resultat ist weder von dem Compton-Debyeschen noch von dem Bohrschen Standpunkt aus vorauszusehen. Im ersten Falle wäre eine beträchtliche Überschreitung der Erwartung nur im Nullpunkt 0 zu erwarten, während im zweiten Falle überhaupt keine systematischen Abweichungen von der Erwartung auftreten dürften. Wir konnten das Ergebnis nur so deuten, daß systematische Koinzidenzen da sind, daß aber in der Apparatur Verzögerungen der $h\nu$-Ausschläge gegenüber den $e$-Ausschlägen entstanden.

9. Nachweis und Beseitigung der Verzögerungen. Um die eben angegebene Vermutung zu prüfen, wurden künstliche Koinzidenzen in derselben Weise, wie in Ziffer 5 beschrieben, durch $\beta$-Strahlen von Radium D + E erzeugt. Die Auswertung der Filme, die eine Beobachtungszeit von 20,5 Minuten umfaßten, erfolgte in derselben Weise wie bei Versuchsgruppe II. Die Resultate sind in Fig. 5 als Kurve b eingezeichnet. Die Versuche lassen keinen Zweifel mehr, daß Verzögerungen der $h\nu$-Ausschläge von wechselnder Größe bis zu etwa $^1/_{100}$ Sekunde auftreten. Es war zunächst trotz vielfacher Änderungen in der Apparatur kein Grund für die Verzögerungen auffindbar. Schließlich blieb nur noch die Möglichkeit, sie im Zähler selbst zu suchen. Es war zu bedenken, daß die zur Einleitung einer Spitzenentladung nötigen Ionen je nach der Richtung des Strahleneintritts in verschiedener Entfernung von der Spitze entstehen konnten. Daher hatten die Ionen bisweilen erst ein verhältnismäßig schwaches Feld zu durchlaufen, ehe sie in wirksame Spitzennähe gelangten. Auf diese Weise konnte eine merkliche Zeit zwischen Eintritt des Strahlenteilchens und Einsetzen des Stromstoßes verstreichen. In Wasserstoff sind die Ionenbeweglichkeiten wesentlich größer und daher wäre im $e$-Zähler eine kleinere Verzögerung zu erwarten, woraus sich die Asymmetrie der Verteilungskurven a und b der Fig. 5 erklären würde.

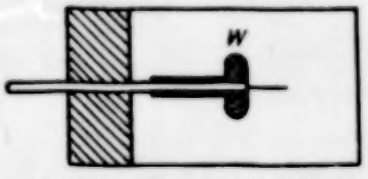


Fig. 6. Zähler mit Wulst.

Um diese Möglichkeit nachzuprüfen, wurde etwa 7 mm hinter der Spitze ein metallischer Wulst $W$ über den Führungsstift der Spitze gezogen (Fig. 6). Durch diesen Wulst wurde dem sehr inhomogenen Spitzenfeld ein homogeneres Feld superponiert. Die veränderte Feldverteilung kam äußerlich dadurch zum Ausdruck, daß die Zähler mit Wulst eine etwa 1000 Volt höher liegende Arbeitsspannung verlangten als ohne Wulst. Nachdem in beiden Zählern ein Wulst angebracht worden war, wurden die soeben beschriebenen $\beta$-Strahlversuche wiederholt mit dem Ergebnis, daß sich nunmehr der Überschuß über die Erwartung auf ein erheblich kleineres, im wesentlichen immer noch positives Intervall zusammendrängte (Fig. 5, Kuve c). Dies besagt, daß durch den Wulst die Verzögerung auf einen kleinen Bruchteil herabgedrückt wird.

Nach Anbringen dieser Verbesserung war die Möglichkeit gegeben, das kritische Intervall $\tau$ kleiner als bisher zu wählen, um so die Erwartung $E$ herabzudrücken, ohne gleichzeitig einen Teil der systematischen Koinzidenzen opfern zu müssen. Hierzu war es jedoch nötig, die Ge-

nauigkeit der Zeitmessung noch weiter zu steigern. Es wurde zunächst die Unterbrechungszahl durch Einschaltung einer Scheibe mit 16 Löchern auf 1000 pro Sekunde erhöht. Die Einzelaufnahmen folgten jetzt einander so rasch, daß der Anstieg des Elektrometerausschlags trotz seiner Schnelligkeit sich über mehrere Streifen erstreckte. Dies gab ein Mittel an die Hand, um auch noch $^1/_{10}$ der Streifenabstände abzuschätzen. Fig. 7 zeigt ein Beispiel einer so aufgenommenen Koinzidenz in $3^1/_2$facher Vergrößerung. Wie man sieht, machen sich die Schnittpunkte des Fadens mit den Streifen deutlich als weiße Flecke bemerkbar. Aus dem Abstand der Flecke voneinander und von der Nullinie konnte auf den Zeitpunkt des Einsatzes auf $^1/_{10\,000}$ Sekunde genau extrapoliert werden. Die regel-

→ Zeit

Fig. 7. Beispiel einer Koinzidenz. Streifenabstand $^1/_{1000}$ Sekunde. Oben $e$-Ausschläge, unten $h\nu$-Ausschlag.

mäßigen Abstände der Flecke voneinander zeigten, daß der Anstieg linear erfolgte. Es mag sein, daß der erste Knick in der Anstiegskurve nicht ganz scharf ist, aber dies ist bedeutungslos, da es nur eine konstante Verschiebung aller gemessenen Zeitpunkte zur Folge hatte.

Nach dieser Abänderung wurde nochmals ein $\beta$-Strahlversuch ausgeführt, der neun Koinzidenzen aufwies. Wie unabhängige Auswertungen des Films durch die beiden Beobachter zeigten, lagen alle diese Koinzidenzen innerhalb der ersten positiven $^1/_{1000}$ Sekunde, acht davon sogar innerhalb $+0{,}5$- und $+0{,}7$ tausendstel Sekunden. Die erwartungsmäßige Zahl zufälliger Koinzidenzen innerhalb $^1/_{1000}$ Sekunde für diesen Film betrug 1. Auch bei den Aufnahmen der folgenden Versuchsgruppe III waren die Abweichungen der beiden Beobachter gegeneinander nur selten größer als $^1/_{10\,000}$ Sekunde.

Die durch das eben beschriebene Verfahren gewonnene Schärfe in der Erfassung der Koinzidenzen ließ erhoffen, daß nunmehr die zufälligen Koinzidenzen noch beträchtlich stärker hinter den systematischen zurücktraten.

10. Versuchsgruppe III. Bei den Filmen dieser Gruppe wurden die Abstände kleiner als $^1/_{100}$ Sekunde auf $^1/_{10000}$ Sekunde genau ausgewertet. Als kritisches Intervall $\tau$ galt $^1/_{1000}$ Sekunde. Die Versuchs-

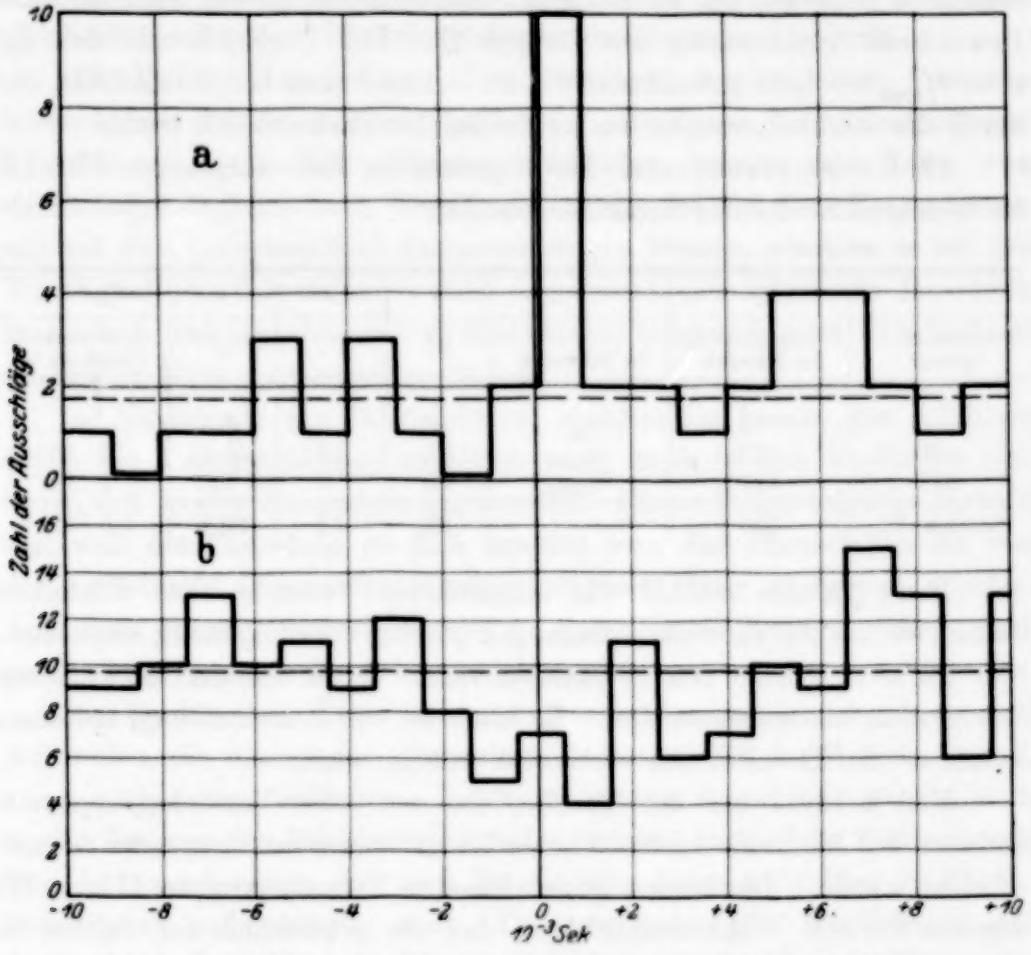



Fig. 8. Verteilung der Abstände zwischen $e$- und $h\nu$-Ausschlägen
a: Versuchsgruppe III. b: Blindversuch 13d.
— — — — Mathematische Erwartung bezogen auf $^1/_{1000}$ Sekunde.

gruppe erstreckte sich über 126 Minuten mit dem Resultat: $Z = 291$, $C_+ = 10$, $C_- = 2$, $E = 1{,}78$. Die Verteilung der Abstände auf die einzelnen tausendstel Sekunden zeigt Fig. 8, Kurve a. Man erkennt eine ausgesprochene Häufung der Intervalle innerhalb $+ ^1/_{1000}$ Sekunde. Die Wahrscheinlichkeit, daß eine solche oder noch größere Häufung an dieser Stelle rein zufällig eintritt, ist nach Gleichung (4) $2 \cdot 10^{-5}$. Außer

dieser Häufung ist in dem ganzen Intervall keine vorhanden, die außerhalb der wahrscheinlichen Schwankungen liegt. Der Wert 4, der zweimal vorkommt, hat, auf ein Teilintervall von $^1/_{1000}$ Sekunde bezogen, die Wahrscheinlichkeit 0,07. Also ist für den ganzen Bereich von $-\,^1/_{100}$ bis $+\,^1/_{100}$ Sekunde die erwartungsmäßige Zahl der Teilintervalle von $^1/_{1000}$ Sekunde, welche den Wert 4 aufweisen, 20 mal so groß, das ist 1,4.

Mit $\tau = {}^1/_{100}$ Sekunde würde das Resultat dieser Versuchsgruppe lauten: $C_+ = 30$, $C_- = 13$, $E = 17{,}8$. Diese Zahlen sind in ihrer Beweiskraft gleichwertig mit Gruppe II. Bei Vergleich mit den für $\tau = {}^1/_{1000}$ Sekunde gefundenen Werten erkennt man den Fortschritt, der durch die Verkleinerungen des kritischen Intervalls erzielt wurde.

11. Gesamtresultate. Das Ergebnis der Versuchsgruppen I bis III ist in folgender Tabelle zusammengestellt:

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Versuchs-gruppe | Versuchsdauer in Minuten | $\tau$ in Sekunden | $C_+$ | $C_-$ | $E$ | $P$ nach Gleichung (4) |
| I | 73 | $^1/_{100}$ | 8 | 3 | 5,4 | — |
| II | 134 | $^1/_{100}$ | 31 | 12 | 16,2 | $7 \cdot 10^{-4}$ |
| III | 126 | $^1/_{1000}$ | 10 | 2 | 1,8 | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| Summe $\Sigma$: | 333 | — | 49 | 17 | 23,4 | $2{,}5 \cdot 10^{-6}$ |

Diese Tabelle enthält alle ausgeführten Versuche ohne Rücksicht darauf, ob uns die Versuchsbedingungen günstig oder ungünstig erschienen. Nur bei zwei Filmen von 17 Minuten Dauer wurde vor der Entwicklung beschlossen, sie auszuscheiden. Es blieb bei der Ausscheidung, trotzdem durch sie das Resultat nur verbessert worden wäre.

Man erkennt aus der Tabelle, daß von einer Versuchsgruppe zur anderen der Nachweis systematischer Koinzidenzen mit steigender Schärfe erreicht wurde. Die beiden entscheidenden Versuchsgruppen II und III ergeben für die Wahrscheinlichkeit, daß der Überschuß der Zahlen in Spalte 4 gegenüber Spalte 6 auf rein zufälligen Schwankungen beruht, den Wert $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ (nämlich $7 \cdot 10^{-4} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \cdot 2$!). Will man aber ganz ungünstig rechnen und von der bewußten Herbeiführung und Steigerung des Überschusses absehen, so betrachtet man nur die Summen der Spalten 4 und 6. Da für jede Versuchsgruppe die zufälligen Schwankungen von $C_+$ durch das Poissonsche Gesetz bestimmt sind, so gilt dasselbe auch für die $\Sigma C_+$. Man kann daher die Wahrscheinlichkeit für die Abweichung zwischen $\Sigma C_+$ und $\Sigma E$ wieder nach Gleichung (4) berechnen und erhält dann $2{,}5 \cdot 10^{-6}$. Der gesamte Überschuß von $\Sigma C_+$ über $\Sigma E$

ist das 5,3fache des mittleren Fehlers. Noch auffälliger ist der Unterschied zwischen $C_+$ und $C_-$; dabei ist aber zu berücksichtigen, daß die $C_-$-Werte ihrerseits auch Schwankungen unterliegen.

Als gesamte Zahl der wirklichen Koinzidenzen bei den Gruppen II und III kann man mit einiger Genauigkeit die Differenz $C_+ - E = 23$ ansehen. Da die gesamte Versuchsdauer 260 Minuten betrug, so trat im Mittel ungefähr alle 11 Minuten eine Koinzidenz auf. Das ist ungefähr die Zahl, die nach der Diskussion in Ziffer 5 zu erwarten war, falls gleichzeitig mit jedem Rückstoßelektron ein Streuquant auftritt.

12. Fehlerdiskussion. Die vorstehend beschriebenen Versuche lassen keinen Zweifel darüber, daß bei der getroffenen Versuchsanordnung Koinzidenzen tatsächlich auftreten. Trotzdem bereits eine Reihe von stichhaltigen Gründen dafür beigebracht worden ist, daß diese Koinzidenzen nur mit dem Comptoneffekt zusammenhängen können, erschien es bei der Wichtigkeit des Gegenstandes doch angebracht, alle möglichen Einwände theoretisch und experimentell zu diskutieren, mögen sie auch zum Teil auf den ersten Blick gezwungen erscheinen.

a) Es könnte ein Photoelektron, welches im Innern des $e$-Zählers durch die Primärstrahlung ausgelöst wird, auch in den $h\nu$-Zähler eintreten und so eine Koinzidenz hervorrufen. Dieser Punkt scheidet deshalb aus, weil die Platinfolie so dick gewählt war, daß Photoelektronen von der in Betracht kommenden Geschwindigkeit völlig absorbiert wurden. Außerdem waren Photoelektronen in merklichem Betrage sicher nicht vorhanden, wie in Ziffer 4 begründet wurde.

b) Es könnten Koinzidenzen hervorgerufen werden durch $\alpha$- und $\beta$-Strahlen, die infolge der allgemeinen Radioaktivität der Materie überall, wenn auch selten, auftreten. Solche spontanen Ausschläge werden auch in der Tat von den Zählern vereinzelt registriert (natürliche Zerstreuung). Dem ist zu entgegnen, daß auch für die schnellsten $\alpha$-Strahlen die Platinfolie sicher undurchlässig war. Dagegen bedarf die Möglichkeit, daß $\beta$-Strahlen Koinzidenzen hervorrufen können, noch der Diskussion (Ziffer 13a und b).

c) Es könnte die Primärstrahlung oder auch diffuse Röntgenstrahlung an irgend einer Stelle (z. B. an den Zählerwandungen) durch Photoemission aus der $K$-Schale Fluoreszenz erregen. Das Photoelektron und die praktisch gleichzeitig emittierte Fluoreszenzstrahlung könnten auch nach der Bohrschen Auffassung zu Koinzidenzen Anlaß geben. Hierzu ist zu bemerken, daß die in den $h\nu$-Zähler eintretende Strahlungsintensität sehr nahe derjenigen entsprach, die für die Streustrahlung des

Wasserstoffs allein zu erwarten war. Daher kann die Fluoreszenzstrahlung von festen Körpern oder von Verunreinigungen des Wasserstoffs höchstens von dem Betrage der Streustrahlung sein. Läßt man aber doch die Möglichkeit zu, daß solche Fluoreszenzstrahlung von festen Apparateteilen ausgeht, so kann doch nur ein ganz geringer Bruchteil der zugehörigen Elektronen in den $e$-Zähler eintreten. Die weitaus größte Zahl wird wegen ihres geringen Durchdringungsvermögens in der emittierenden Substanz selbst wieder absorbiert. Hierzu kommt, daß die geometrischen Bedingungen für die Beobachtung der noch verbleibenden Elektronen äußerst ungünstig sind und daß überhaupt nur Fluoreszenzstrahlung von dem Messinggehäuse des Zählers in Frage kommt, diese aber kann das Platinblech nicht durchdringen. Die in dem Platinblech selbst erzeugten Photoelektronen werden in dem darüberliegenden Paraffinpapier absorbiert. Außerdem waren alle Apparateteile, die sich in Nähe der Strahlenbahn befanden, mit Paraffin überzogen. Gasförmige Verunreinigungen des Wasserstoffs (Arsenwasserstoff usw.) kommen nicht in Frage.

d) Koinzidenzen könnten theoretisch auch dann entstehen, wenn an irgend einer Stelle ein Photoelektron ausgelöst wird, das seinerseits zu einer Bremsstrahlung oder charakteristischen Strahlung Anlaß gibt; ähnliches wäre auch für die Rückstoßelektronen denkbar. Nun ist aber der Energieumsatz bei Erzeugung von Brems- oder Fluoreszenzstrahlung von der Größenordnung $^1/_{1000}$, ferner der Ausbeutefaktor im $h\nu$-Zähler ebenfalls etwa $^1/_{1000}$. Es müßten daher pro Minute mindestens $10^6$ Elektronen im $e$-Zähler auftreten, um die beobachtete Zahl von $h\nu$-Ausschlägen auf diese Weise zu erklären.

e) Es könnte möglicherweise zwischen beiden Zählern eine kapazitive oder induktive Kopplung bestehen, die den Eintritt von Koinzidenzen begünstigt oder hervorruft. Dieser Einwand wird in Ziffer 13 c und d dadurch widerlegt, daß bei unabhängiger Erregung beider Zähler keine systematischen Koinzidenzen auftreten.

f) Es könnte die Röhrenspannung eine Wechselkomponente enthalten, wodurch eine Abhängigkeit der beiderseitigen Zählerausschläge von der Phase und damit voneinander zustande käme. Nun war aber die Kapazität des Hochspannungskondensators so groß (0,02 $\mu$F), daß die periodischen Schwankungen der Röhrenspannung nicht mehr als 2 Proz. betragen konnten. Auch würde der Einfluß einer beliebig starken Wechselkomponente herausfallen, wenn man, wie in Versuchsgruppe II, als kritisches Intervall $\tau$ eine halbe Periode wählt. Schließlich zeigt Blindversuch 13 e,

daß eine merkliche Abhängigkeit von der Phase überhaupt nicht vorhanden war.

13. Blindversuche. Zur weiteren Prüfung der im vorstehenden erhobenen Einwände wurden folgende Blindversuche ausgeführt:

a) Es wurde bei Abwesenheit jeder äußeren Strahlung eine Aufnahme in der gewöhnlichen Weise gemacht mit dem einzigen Unterschied, daß die Filmgeschwindigkeit auf etwa $^1/_3$ cm/sec reduziert wurde. Dies war nötig, um ohne allzu großen Filmverbrauch die Versuchsdauer mindestens ebenso groß zu machen, wie bei den Hauptversuchen. Im ganzen wurden auf drei Filmen von je drei Stunden Laufdauer mit drei verschiedenen $h\nu$-Zählern 691 spontane Ausschläge am $h\nu$-Zähler beobachtet, von welchen acht innerhalb $^1/_{10}$ Sekunde mit einem $e$-Ausschlag koinzidierten ($C_+ = 3$, $C_- = 5$). Die erwartungsmäßige Zahl derartiger Koinzidenzen war 1,64 nach jeder Seite. Hierbei ist jedoch zu erwähnen, daß hiervon 373 $h\nu$-Ausschläge und 5 Koinzidenzen auf einen Zähler entfielen, welcher bei Versuchsgruppe I verwendet worden war, und eben gerade wegen der großen Zahl der in ihm auftretenden spontanen Ausschläge ausgeschieden wurde. Wahrscheinlich war dieser Zähler radioaktiv infiziert. Sieht man trotzdem alle Versuche als gleichwertig an, so können von den in den Versuchsgruppen I bis III beobachteten Koinzidenzen keinesfalls mehr als zwei auf spontane Ausschläge entfallen.

b) Der folgende Versuch sollte zeigen, daß auch unter den Bedingungen der Hauptversuche (laufender Transformator, $e$-Zähler erregt) die spontanen Ausschläge des $h\nu$-Zählers keine Koinzidenzen geben. Der $h\nu$-Zähler war durch ein Bleiblech verschlossen, so daß keine Strahlung aus dem $e$-Zähler in ihn eintreten konnte. Bei einer gesamten Versuchsdauer von 47 Minuten ergaben sich 27 $h\nu$-Ausschläge, d. h. es verblieben nur die spontanen Ausschläge. Das Resultat war für $\tau = {}^1/_{100}$ Sekunde: $C_+ = 1$, $C_- = 1$, $E = 2{,}5$.

c) Um zu untersuchen, ob bei unabhängiger Erregung Koinzidenzen auftraten, wurden beide Zähler durch ein Radiumpräparat bestrahlt, welches senkrecht zur Zählerachse durch seine $\gamma$-Strahlen wirkte. Das Resultat war $Z = 592$, $\tau = {}^1/_{100}$ Sekunde, $C_+ = 16$, $C_- = 14$, $E = 13$. Die Abweichungen von $C_+$ und $C_-$ von der Erwartung $E$ liegen innerhalb des mittleren Fehlers. Dieser Versuch ist auch in folgender Beziehung lehrreich. Man würde eigentlich erwarten, daß eine beträchtliche Zahl von Koinzidenzen eintritt, hervorgerufen durch sekundäre $\beta$-Strahlen, welche beide Zähler durchsetzen. Aus dem Versuch geht aber offenbar hervor, daß allgemein die geometrischen Bedingungen des Strahlenganges

besonders günstig sein müssen, damit ein ursächlicher Zusammenhang irgendwelcher Art zwischen den Vorgängen in beiden Zählern auch in Form von Koinzidenzen bemerkbar ist. Wenn also bei den Hauptversuchen Koinzidenzen mit Sicherheit nachgewiesen wurden, so ist eine Erklärung derselben durch irgendwelche Nebenvorgänge außerhalb des Strahlenbündels von vornherein äußerst unwahrscheinlich. Auch der in Ziffer 5 beschriebene $\beta$-Strahlversuch zeigt ja, daß es selbst unter Umständen, die dem Auftreten von Koinzidenzen denkbar günstig sind, sehr schwer ist, den Bruchteil der $h\nu$-Ausschläge, welche mit $e$-Ausschlägen koinzidieren, wesentlich über den in den Hauptversuchen gefundenen hinaus zu vergrößern.

d) Bei dem folgenden Versuch wurde der $h\nu$-Zähler durch $\gamma$-Strahlen von Radium, der $e$-Zähler im wesentlichen durch die Rückstoßelektronen des Röntgenbündels angeregt. Im übrigen waren die Bedingungen ganz die der Hauptversuche. Auf den beiden Filmen von zusammen 13,5 Minuten Dauer wurden alle Koinzidenzen, die innerhalb $^1/_{100}$ Sekunde lagen, auf $^1/_{1000}$ Sekunde ausgewertet. Die Häufigkeit der einzelnen Abstände zeigt Fig. 8 b. Man sieht, daß die kleinen Abstände jedenfalls nicht häufiger auftreten als die großen.

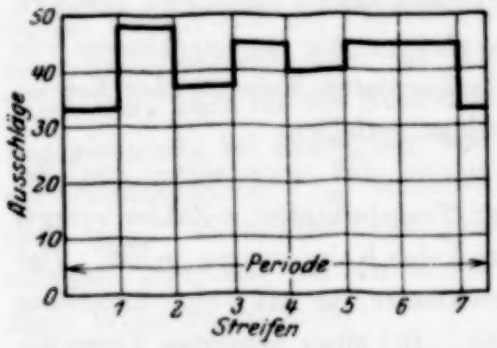



Fig. 9. Verteilung der $e$-Ausschläge auf die Schwingungsphasen der Spannungsquelle.

Ein Vergleich der beiden in Fig. 8 eingetragenen Kurven zeigt besonders deutlich das Bestehen systematischer Koinzidenzen bei den Hauptversuchen und ihre Abwesenheit bei unabhängiger Erregung der beiden Zähler.

e) Der folgende Versuch betraf den Einwand f. Der $e$-Zähler wurde in gewöhnlicher Weise mit Röntgenstrahlen erregt, während das $h\nu$-Elektrometer die 50 Perioden der Spannungsquelle registrierte. Es wurde für jeden $e$-Ausschlag der zeitliche Abstand von dem vorhergehenden Schwingungsmaximum in Streifenzahlen bestimmt. Das Ergebnis zeigt Fig. 9. Eine Bevorzugung irgend einer Phase ist nicht erkennbar.

14. Schlußbemerkungen. Die beschriebenen Versuche sind mit der Bohrschen Deutung des Comptoneffekts nicht vereinbar. Sie beweisen zwar nicht streng, daß im Elementarprozeß Energie- und Impulssatz Gültigkeit haben, denn hierzu wäre es nötig gewesen, einen Teil der Streustrahlung und den nach der Comptonschen Theorie dazugehörigen

Teil der Rückstoßstrahlen der Richtung nach auszublenden. Man kann aber wohl kaum daran zweifeln, daß auch unter diesen verschärften Bedingungen, deren Realisierung weitaus schwieriger wäre, die Koinzidenzen auftreten würden. Es empfiehlt sich daher bis auf weiteres, die ursprüngliche Vorstellung von Compton und Debye beizubehalten. Aber nicht nur hinsichtlich des Comptoneffekts, sondern auch allgemein für Bohrs neue Theorie der Strahlung scheint das hier gewonnene Ergebnis sehr große Schwierigkeiten zu bieten, denn die Deutung des Comptoneffekts ist bei Bohr, Kramers und Slater aufs engste verknüpft mit der dieser Theorie zugrunde liegenden statistischen Auffassung vom Energie- und Impulssatz. Man muß daher doch wohl annehmen, daß der Begriff des Lichtquants einen höheren Wirklichkeitsgehalt besitzt, als in dieser Theorie angenommen wird.

In Anbetracht der Gedankentiefe und prinzipiellen Tragweite der Bohrschen Anschauungen ist es wichtig, daß jede Möglichkeit einer experimentellen Nachprüfung ausgenutzt wird. Nach unseren jetzt gewonnenen Erfahrungen scheint folgender Versuch durchführbar: Man erregt einen Körper zur Fluoreszenz und registriert mit getrennten Zählern die Fluoreszenzstrahlung in zwei Halbräumen vom Öffnungswinkel $2\pi$. Dieser Versuch kann insofern als Gegenversuch zu dem oben beschriebenen angesehen werden, als nach der Lichtquantenvorstellung keine Koinzidenzen zu erwarten sind, wohl aber nach der Bohrschen Vorstellung und nach der klassischen Wellentheorie. Der Versuch wird vorbereitet.

# Formelle Grundlagen der neuen Mechanik.

Von **K. Schaposchnikow** und **W. S. Fedoroff** in Iwanowo-Wosnessensk.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

Als Ausgangspunkt dient die Impulsgleichung eines materiellen Punktes. Daraus und aus dem Satze von der Erhaltung der Energie folgt die Differentialgleichung (4). Weiter werden zwei Hypothesen, I und II, eingeführt, wovon die eine Eindeutigkeit der Masse verlangt, die andere behauptet, gestützt auf Erfahrungsmaterial, daß die Masse mit der Steigerung der Geschwindigkeit nicht abnehmen kann. Es wird ein strenger und allgemeiner Beweis der Existenz einer Grenzgeschwindigkeit angeführt und das Theorem bewiesen, daß eine gleichförmige Bewegung unter Einwirkung der Kraft nur dann möglich ist, wenn die Geschwindigkeit gleich der Grenzgeschwindigkeit wird. Weiter wird ein Spezialfall der Bewegung mit Untergrenzgeschwindigkeit betrachtet, d. h. die Bewegung der Elektronen.

Wir weisen hier auf einige formelle Grundlagen hin, welche, unserer Meinung nach, imstande sind, wie die gegenwärtige Mechanik der Elektronen, so auch die der Lichtquanten zu umfassen.

In der von Compton und Debye entwickelten Theorie der Zerstreuung der Röntgenstrahlen sowie in allen anderen Theorien, welche die gegenseitige Aufeinanderwirkung der Quanten und Elektronen beschreiben, wird angenommen, daß die Elektronenbewegung nach der Relativmechanik behandelt werden muß, die für den Impuls folgenden Ausdruck gibt:

$$mv = \frac{m_0 v}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{1}$$

dagegen für die Energie:

$$E = \frac{m_0 c^2}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}. \tag{2}$$

Andererseits nimmt man an, daß das mit der Geschwindigkeit $c$ sich bewegende Lichtquant die endliche Größe der Energie und die des Impulses besitzt.

Ohne Zusatzhypothesen ist es unmöglich, diese letzte Behauptung mit den Ausdrücken (1) und (2) in Einklang zu bringen, da aus ihnen folgt, daß die Energie und der Impuls eines materiellen mit der Lichtgeschwindigkeit sich bewegenden Punktes unendlich wird.

In der vorliegenden Arbeit stellen wir uns nicht die Aufgabe der Ausdehnung der Formel (1) und (2) auf die Mechanik der Quanten, sondern suchen die allgemeinen Hypothesen, welche als Spezialfälle die für die Quantentheorie charakteristischen Ausdrücke des Impulses:

$$mc = \frac{E}{c}$$

und der Energie:

$$mc^2 = E,$$

für die Elektronen die Formel (1) und (2) liefern werden.

Wir zeigen, daß alle diese Beziehungen aus genügend natürlichen und allgemeinen Prinzipien erhalten werden, welche außerdem gestatten, andere mögliche Fälle zu umfassen. Es muß dabei bemerkt werden, daß wir nirgends die Relativitätstheorie anwenden.

Nach dem zweiten Prinzip der Newtonschen Mechanik ist

$$\frac{d\,mv}{dt} = F, \tag{3}$$

wo $F$ die auf den materiellen Punkt einwirkende Kraft bedeutet. In der klassischen Mechanik wird angenommen, daß die Masse $m$ konstant und unabhängig von der Geschwindigkeit ist. Diese Behauptung steht bekanntlich nicht immer im Einklang mit dem Experiment. Dem Muster anderer Verfasser folgend, werden wir die Masse $m$ als Funktion der Geschwindigkeit und explizite abhängig von der Zeit betrachten, d. h. überhaupt:

$$m = m(v, t).$$

Durch Multiplikation beider Teile der Gleichung (3) mit $v\,dt$ und unter Berücksichtigung der Beziehung

$$F v dt = dE,$$

wo $E$ die Energie des materiellen Punktes ist, bekommen wir:

$$v\,d\,mv = dE$$

oder

$$dE = v^2 dm + mv dv. \tag{4}$$

Von der Tatsache ausgehend, daß die Energie sowie auch die Masse additive Größen sind, können wir behaupten, daß die erstere immer der zweiten proportional ist. Daher können wir schreiben:

$$E = m f(v) = m(a + a_1 v^2 + a_2 v^4 + \cdots). \tag{5}$$

$a$, $a_1$, $a_2$ ... sind von der Geschwindigkeit und Zeit unabhängige Konstanten. Der Ausdruck für die Energie enthält die Geschwindigkeit $v$ in den paarigen Potenzen, da die Energie nur von der absoluten Größe

der Geschwindigkeit, nicht aber von deren Zeichen abhängt. Infolge davon, daß die Masse und Energie im Grunde genommen positiv sind, ist der erste Koeffizient $a$ immer größer als Null: in der Tat ist für $v = 0$ $E = ma$, da aber $E > 0$ und $m > 0$, so ist $a > 0$.

Die Masse als Funktion der Geschwindigkeit können wir ebenfalls als Reihe darstellen:

$$m = m_0(1 + b_1 v^2 + b_2 v^4 + \cdots), \tag{6}$$

wo $m_0$ die Masse des Körpers bei $v = 0$. Im allgemeinen ist $m_0$ eine Funktion der Zeit $t$. Auch hier ist die Geschwindigkeit in paarigen Potenzen enthalten. Der Grund dafür ist derselbe wie bei der Energie.

Durch Einsetzen von (6) in (5) erhalten wir:

$$E = m_0(a + c_1 v^2 + c_2 v^4 + c_3 v^6 + c_4 v^8 + \cdots), \tag{7}$$

wo

$$\left.\begin{aligned} c_1 &= a b_1 + a_1 \\ c_2 &= a b_2 + a_1 b_1 + a_2 \\ c_3 &= a b_3 + a_1 b_2 + a_2 b_1 + a_3 \\ c_4 &= a b_4 + a_1 b_3 + a_2 b_2 + a_3 b_1 + a_4 \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wenn wir nun $m$ und $E$ in der Differentialgleichung (4), d. h. in

$$v^2 dm + mv dv = dE$$

durch deren Werte aus (6) und (7) ersetzen, so bekommen wir durch Vergleich der Koeffizienten ein System von Gleichnngen:

$$\left.\begin{aligned} 2c_1 &= 1 \\ 4c_2 &= 3b_1 \\ 6c_3 &= 5b_2 \\ 8c_4 &= 7b_3 \\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{9}$$

woraus

$$E = m_0(a + \tfrac{1}{2} v^2 + \tfrac{3}{4} b_1 v^4 + \tfrac{5}{6} b_2 v^6 + \tfrac{7}{8} b_3 v^8 + \cdots) \tag{10}$$

folgt. Wir wollen nun zwei Sonderfälle betrachten:

Fall I. Alle Koeffizienten $b_k$ in (6) sind gleich Null, d. h. die Masse ist unabhängig von der Geschwindigkeit, $m = m_0$. Dann bekommen wir aus Gleichung (10):

$$E = m_0(a_0 + \tfrac{1}{2} v^2), \tag{11}$$

wo $a_0$ die Bedeutung für $a$ im gegebenen Spezialfalle hat.

Die erhaltene Formel (11) sagt mehr als die analoge der Newtonschen Mechanik, einerseits daher, weil $m_0$ eine Funktion der Zeit, andererseits da in ihr eine Konstante $a_0$ enthalten ist, deren physikalische Bedeutung weiter erläutert werden wird.

**Fall II.** Alle Koeffizienten $a_k$ in (5) sind gleich Null, d. h. $E = m a$. Aus denselben Gleichungen (8) und (9) erhalten wir:

$$b_1 = \frac{1}{2}\cdot\frac{1}{a},\quad b_2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{a^2},\quad b_3 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{1}{a^3},\quad b_4 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{7}{8}\cdot\frac{1}{a^4},\ \cdots$$

$$c_1 = \frac{1}{2},\quad c_2 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{1}{a},\quad c_3 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{1}{a^2},\quad c_4 = \frac{1}{2}\cdot\frac{3}{4}\cdot\frac{5}{6}\cdot\frac{7}{8}\cdot\frac{1}{a^3},\ \cdots$$

Folglich bekommen wir aus den Gleichungen (6) und (7) bei der Bedingung $|v^2| < a$

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{a}}} \tag{12}$$

und

$$E = \frac{m_0 a}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{a}}}. \tag{13}$$

Unserer Meinung nach umfaßt die Gleichung (11) die Lichtquantenmechanik, (12) und (13) die der Elektronen.

Alle vorherigen Überlegungen sowie der unmittelbare Vergleich der Formeln (11) und (13) zeigen, daß darin zwei gänzlich verschiedene Fälle zum Ausdruck kommen. Daher darf keineswegs behauptet werden, daß das in der Formel (11) enthaltende $a_0$ dem $a$ in (13) gleich sei.

Allgemeine Begründung des Begriffs der Grenzgeschwindigkeit. Wir führen folgende beiden Hypothesen ein:

Hypothese I. Bei Bewegung mit beständiger Geschwindigkeit wird die Masse durch die Differentialgleichung (4) als Funktion der Zeit im physikalischen Sinne eindeutig bestimmt.

Hypothese II. Bei Bewegung mit wachsender (den absoluten Beträgen nach) Geschwindigkeit, kann die Masse nicht abnehmen. Das Anwachsen der Masse mit der Geschwindigkeit wurde schon durch die von Kaufmann im Jahre 1906 ausgeführten Versuche über die Ablenkung der Elektronen im elektrischen und magnetischen Felde festgestellt. Das gleiche wurde wiederholt durch Untersuchungen anderer Forscher bestätigt.

Setzen wir in die Fundamentalgleichung (4) den Energieausdruck

$$E = m f(v)$$

ein, so bekommen wir die Differentialgleichung

$$F(v)\,dm = m\,\Phi(v)\,dv, \tag{14}$$

wo

$$F(v) = f(v) - v^2, \tag{15}$$

$$\Phi(v) = v - f'(v) = -v - F'(v). \tag{16}$$

Aus der Hypothese I folgt, daß beide Funktionen (15) und (16), die in der linken und rechten Hälfte der Differentialgleichung (14) stehen, für die betrachteten Werte $v$ keine gemeinsame Wurzel haben. Bei $F(v) \neq 0$ und $dv \neq 0$ bekommen wir aus (14):

$$\frac{dm}{dv} = m\frac{\Phi(v)}{F(v)}. \tag{17}$$

Durch Anwendung von (16) können wir schreiben:

$$\frac{dm}{m} = -\frac{F'(v)}{F(v)}dv - \frac{v\,dv}{F(v)}.$$

Durch Integration dieser Gleichung und Einsetzen von $m = m_0$ für $v = 0$ erhalten wir:

$$m = \frac{a\,m_0}{F(v)} \cdot e^{-\int_0^v \frac{v\,dv}{F(v)}} \tag{18}$$

Gehen wir zum Beweis der Existenz der reellen Wurzeln sowie zur Untersuchung der kleinsten Wurzel der Gleichung $F(v) = 0$ über. Dabei nehmen wir hier, wie überall, $v \geqq 0$. Zuerst ist es nicht schwer, sich zu überzeugen, daß die Gleichung $F(v) = 0$ mindestens eine reelle Wurzel hat. Beweis: Nehmen wir das Gegenteil an: gesetzt, bei jedem $v$ sei $F(v) \neq 0$. Dann haben wir für jedes $v$: $F(v) > 0$, da $F(0) = a > 0$. In solchem Falle folgt aus Gleichung (18): $m < \frac{a\,m_0}{F(v)}$. Hieraus müssen wir schließen, daß $F(v)$ nicht unbegrenzt große Werte annehmen kann, sonst würde die Masse beliebig klein für alle oder einige genügend große Geschwindigkeiten werden, was der Hypothese II widerspricht. Für die detalliertere Analyse der Funktion $F(v)$ müssen besonders zwei Annahmen betrachtet werden:

1. Die Funktion $F(v)$ ändert sich monoton. von einem Werte für $v$ an beginnend.

2. Die Funktion $F(v)$ ändert sich nicht monoton, sonst schwankt im Intervall $v_0 < v < +\infty$, wo $v_0 > 0$ und beliebig groß sein kann.

Im ersten Falle wird die Ableitung $F'(v)$ für genügend große Geschwindigkeiten beliebig klein, da $F(v)$ einem Grenzwerte asymptotisch zustrebt, dabei entweder ansteigend oder sinkend. Im zweiten Falle geht die Ableitung $F'(v)$ für einige beliebig große Geschwindigkeiten in Null über. Folglich werden in beiden Fällen solche beliebig großen Geschwindigkeiten $v$ vorhanden sein, für die die Funktion (16) negativ wird. Aber für solche Geschwindigkeiten bekommen wir aus Gleichung (17):

$\frac{dm}{dv} < 0$. Wir sind nun zur Behauptung gelangt, die der Hypothese II widerspricht. Es bleibt also nur die Annahme übrig, daß die Gleichung $F(v) = 0$ mindestens eine reelle Wurzel besitzt [1]).

Gesetzt somit, $v = c > 0$ sei die kleinste reelle Wurzel, und wir wollen nun den Beweis erbringen, daß der Wert $v = c$ vollauf der physikalischen Vorstellung von der Grenzgeschwindigkeit entspricht. Zuerst stellen wir fest, daß die Wurzel $v = c$ eine einfache ist, d. h.

$$F(v) = (c - v) \cdot \varphi(v), \tag{19}$$

$$\varphi(c) \neq 0 \tag{20}$$

oder

$$F(c) = 0, \quad \text{aber} \quad F'(c) \neq 0.$$

Tatsächlich bekommen wir aus (16) und (17):

$$\frac{dm}{dv} = -m \cdot \frac{v + F'(v)}{F(v)}.$$

Wenn man zuläßt, daß für $v = c$ gleichzeitig $F(c) = 0$ und $F'(c) = 0$, so haben wir für $v = c - \varepsilon$, wo $\varepsilon$ eine genügend kleine positve Größe ist,

$$\frac{dm}{dv} = -m \cdot \frac{c - \varepsilon + F'(c - \varepsilon)}{F(c - \varepsilon)}.$$

Da $F(0) = a > 0$ und $v = c$ die kleinste Wurzel ist, so ist $F(c - \varepsilon)$ positiv. Andererseits sind $\varepsilon$ und $F'(c - \varepsilon)$ beliebig klein, und daher haben wir für $v = c - \varepsilon < c$ $\frac{dm}{dv} < 0$, was wiederum der Hypothese II widerspricht. Die Hypothese II erlaubt einen strengen Beweis, daß $v = c$ tatsächlich die Grenzgeschwindigkeit ist, zu geben. Es genügt nur festzustellen, daß wenn $v \to c$, die Masse $m$ gleich Unendlich zustrebt.

Da $F(v) > 0$ für $v < c$, so ist:

$$\varphi(v) > 0 \quad \text{und} \quad \varphi(c) > 0. \tag{21}$$

---

[1]) Es muß bemerkt werden, daß die Hypothese II durch folgende allgemeinere Annahmen ersetzt werden kann: 1. Die Masse kann nicht bei Bewegung mit wachsender Geschwindigkeit verschwindend klein werden. 2. Die Ableitung $\frac{dm}{dv}$ kann nicht für $dv > 0$ negative, den absoluten Beträgen nach beliebig große Werte annehmen. In der Tat konstatieren wir bei unseren Betrachtungen jedesmal, wenn wir zu $\frac{dm}{dv} < 0$ gelangen, daß diese Ableitung der absoluten Größe nach beliebig groß gemacht werden kann.

Wir müssen hier noch weiter bemerken, daß Prof. A. Khintchine einen anderen, auf der Hypothese II gegründeten Beweis dieses Satzes gab.

Wenn wir im Ausdruck (18) $v = c - \varepsilon$ setzen, wo $\varepsilon$ eine genügend kleine positive Größe ist, so gilt:

$$m = \frac{a m_0}{F(c-\varepsilon)} \cdot e^{-\int_0^{c-\varepsilon} \frac{v\,dv}{F(v)}}, \tag{22}$$

wobei gemäß (19):

$$F(c-\varepsilon) = \varepsilon \cdot \varphi(c-\varepsilon). \tag{23}$$

In der Gleichung (22) kann die Funktion $\frac{v}{F(v)}$ folgendermaßen zerlegt werden:

$$\frac{v}{F(v)} = \frac{A}{c-v} + K(v),$$

wo $K(v)$ endlich für $v < c$ und für $v = c$, und

$$A = \frac{c}{\varphi(c)} \tag{24}$$

ist. Es sei bemerkt, daß wegen (21) $A > 0$ ist. Wir haben sonst:

$$\int_0^{c-\varepsilon} \frac{v\,dv}{F(v)} = \int_0^{c-\varepsilon} \frac{A\,dv}{c-v} + \int_0^{c-\varepsilon} K(v)\,dv = -A \log \varepsilon + H, \tag{25}$$

wo $H$ eine endliche Größe für $\varepsilon > 0$ und $\varepsilon = 0$ ist.

Die Formeln (22), (23) und (25) ergeben:

$$m = \frac{a m_0}{\varphi(c-\varepsilon)} \cdot \varepsilon^{A-1} \cdot e^{H}. \tag{26}$$

Wir wollen nun beweisen daß:

$$0 < A < 1 \tag{27}$$

ist.

Die Differentialgleichung (17) gibt uns die Überzeugung, daß $\Phi(v) > 0$, da $\frac{dm}{dv}$ gemäß unserer Hypothese positiv und außerdem $F(v) > 0$ ist. Da aber $\Phi(c) \neq 0$, so ist $\Phi(c) > 0$ [1]). Aus (16) erhalten wir: $-c - F'(c) > 0$, oder:

$$-F'(c) > c. \tag{28}$$

Es ist nicht schwer, aus (19) die Überzeugung zu bekommen, daß $\varphi(c) = -F'(c)$ und daher gemäß (24):

$$A = \frac{c}{-F'(c)},$$

was mit (28) (27) ergibt.

---

[1]) Wäre $\Phi(c) < 0$, so sollte $A > 1$ sein, was aber unmöglich ist, denn für $A > 1$ folgt gemäß (26): $m \to 0$ für $\varepsilon \to 0$, d. h. $v \to c$.

Aus (26) und (27) schließen wir: Wenn $\varepsilon$ Null, d. h. $v$ dem Werte $c$ zustrebt, so muß $m$ unbedingt der Unendlichkeit zustreben. Das ist gerade das die Grenzgeschwindigkeit bestimmende Kriterium (z. B. in der speziellen Relativitätstheorie von Einstein). Somit ist $v = c$ die Grenzgeschwindigkeit.

Bewegung mit der Grenzgeschwindigkeit $v = c$. Wenn $v = c$ ist, so kann kein Übergang von der Differentialgleichung (14) zu (17) gemacht werden. Selbstverständlich behält (14) ihre Kraft. Aus dieser Gleichung folgt: da $F(c) = 0$ und auf Grund der Hypothese I $\Phi(c) \neq 0$ ist, daß für $v = c$ $dv = 0$ sein muß, d. h. die Bewegung vollzieht sich mit konstanter Geschwindigkeit, aber mit veränderlicher Masse. Letzteres daher, weil im allgemeinen $dm \neq 0$. Aus derselben Differentialgleichung (14) können wir den umgekehrten Schluß ziehen: wenn $dv = 0$ und $dm \neq 0$, so ist $F(v) = 0$. Es muß also angenommen werden, daß $v = c$ sei. Auf solche Weise ist eine gleichförmige Bewegung eines materiellen Punktes unter der Einwirkung einer Kraft ($dm \neq 0$) nur mit Grenzgeschwindigkeit möglich. Aus der Gleichung (4) bekommen wir für den gegebenen Fall:

$$dE = c^2 dm$$

oder

$$E = c^2 m, \quad cm = \frac{E}{c}, \tag{29}$$

typische Formeln der Mechanik der sich im leeren Raume bewegenden Lichtquanten. Dieses Resultat erhielten wir aus dem ganz allgemeinen Energieausdruck.

Gehen wir zur Betrachtung des Falles über, für den die Energie durch die Formel (11) ausgedrückt wird und folglich, wie aus (5) und (11) zu ersehen ist:

$$f(v) = a_0 + \tfrac{1}{2} v^2, \quad m = m_0.$$

Dann haben wir aus (15):

$$F(v) = a_0 - \tfrac{1}{2} v^2.$$

Die Geschwindigkeit wird durch die Gleichung:

$$a_0 - \tfrac{1}{2} c^2 = 0$$

bestimmt, woraus:

$$a_0 = \frac{1}{2} c^2, \quad E = \frac{m_0 c^2}{2} + \frac{m_0 c^2}{2}.$$

Hieraus bekommt man eine interessante Schlußfolgerung, die schon von einem [1]) der Verfasser betrachtet wurde: wie wir sehen, besteht der

[1]) K. Schaposchnikow, ZS. f. Phys. **30**, 228, 1924.

Energieausdruck aus zwei Summanden. Im Sinne der erwähnten Arbeit muß dem ersten die Energie der rotatorischen Bewegung des Lichtquants entsprechen, dem zweiten die der translatorischen.

Bezüglich der Elektronen genügt es, nur folgendes zu sagen: wenden wir uns zu den Formeln (12) und (13). Wie aus unseren allgemeinen Betrachtungen, so wird auch aus diesen letzteren ersehen, daß die Grenzgeschwindigkeit im gegebenen Falle durch

$$c^2 = a$$

bestimmt wird, und daher sind beide Ausdrücke (12) und (13) formal mit den (1) und (2) identisch.

Wir müssen aber auf folgenden Umstand aufmerksam machen: aus den unserer Theorie zugrunde liegenden Prinzipien ist es unmöglich, auf formellem Wege die Identität beider Geschwindigkeiten: $c = \sqrt{2a_0}$ und $c = \sqrt{a}$, festzustellen. Daher müssen wir, wenn wir uns von der in diesem Paragraphen durchgeführten Spezialisierung unserer Theorie nicht lossagen wollen, eine Zusatzhypothese von der Gleichheit dieser beiden Ausdrücke aufstellen. Diese letzte Bemerkung betrifft nicht den allgemeinen Fall, den uns die Formel (29) darbietet.

Iwanowo-Wosnessensk (Rußland), Polytechn. Inst., April 1925.

# Anwendung der Lichtquanten in der Elektronentheorie der Metalle.

Von **L. S. Ornstein** in Utrecht.
(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 30. April 1925.)

**Auf Grund der Lichtquantentheorie wird das Gleichgewicht Elektronen—Atome—Strahlung untersucht. Mittels des Ansatzes, daß nur die Bindung der Elektronen durch die anwesenden Ionen für die mittlere Weglänge der Elektronen maßgebend ist, wird die Theorie der Elektrizitätsleitung entwickelt.**

1. H. A. Lorentz hat in einer Arbeit „On the emission and absorption by metals of Rays of heat of great wavelength“ [1]) das Strahlungsgesetz im Rayleigh-Jeanschen Gebiet mit der Elektronentheorie der Metalle in Beziehung gebracht. Es liegt nahe, den Versuch zu machen, die Hypothese der Lichtquanten auf diesem Gebiet anzuwenden.

Wir denken uns die Wärmestrahlung im Metall in der Form von Lichtquanten anwesend. Diese Quanten haben, wie Burger [2]) und der Verf. gezeigt haben, eine lineare Dimension von der Ordnung der Wellenlänge.

Wenn ein Lichtquant ein Atom trifft, kann es dasselbe ionisieren, wenn die „Frequenz“ oberhalb eines Grenzwertes $\nu_0$ liegt. Ist die Frequenz $\nu > \nu_0$, so werden die Elektronen frei mit einer Geschwindigkeit $v$, die gegeben wird durch die Einsteinsche Beziehung

$$\frac{m v^2}{2} = h(\nu - \nu_0), \tag{1}$$

wo $m$ die Masse des Elektrons darstellt.

Jedes Quant, das trifft, wird aber nicht ionisieren, das geschieht nur für einen Bruchteil $\alpha(\nu)$ der auffallenden Quanten. Um nun die Zahl der durch die Strahlung frei gemachten Elektronen pro Zeiteinheit zu finden, wenden wir den erwähnten Ansatz an, daß die Zahl der Stöße Quant-Atom zu $\lambda^2$ ($\lambda$ = Wellenlänge) proportional ist.

Wenn nun $N'$ Atome in der Volumeneinheit anwesend sind, so werden in der Zeiteinheit

$$\alpha(\nu)\,\pi\lambda^2 c\,\varphi(\nu)\,d\nu\,N' \tag{2}$$

Atome ionisiert und gerade soviel freie Elektronen gebildet. Hier ist $\varphi(\nu)$ die Strahlungsdichte in Quanten ausgedrückt, und $c$ die Licht-

[1]) Proc. Amsterdam 1902/03, S. 666; siehe auch J. J. Thomson, The corpuscular Theory of Matter, S. 61 und 89. London, Constable, 1907.

[2]) ZS. f. Phys. **20**, 345, 1924.

geschwindigkeit. Wir werden $\varphi(\nu)$ durch die Wiensche Formel darstellen, also:

$$\varphi(\nu) = \frac{8\pi}{c^3}\nu^2 e^{-\frac{h\nu}{\Theta}}, \tag{3}$$

wo $\Theta = kT$ gesetzt ist. Wie aus der Arbeit von Burger und mir hervorgeht, gelangt man zu der einfachsten Vorstellung, wenn man diese Annäherung benutzt. Da nun während der Zeit Eins in jedem Element Elektronen frei gemacht werden, so müßten, wenn ein stationärer Zustand existieren soll, bei einem zweiten Prozeß Elektronen gebunden werden. Dies geschieht, wenn ein Elektron bei seiner Bewegung mit einem ionisierten Atom zusammenstößt. Wenn wir annehmen, daß $N^+$ ionisierte Atome in der Volumeneinheit anwesend sind, sind gleich viel Elektronen da. Diese werden jedenfalls Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung besitzen, da sie nur dann mit der Strahlung in Gleichgewicht sein können, was hier der Fall ist. Wenn also $n(v)dv$ die Zahl der freien Elektronen ist, deren Geschwindigkeit zwischen $v$ und $v + dv$ liegt, so ist:

$$n(v) = 2\sqrt{\frac{m^3}{2\pi\Theta^3}}N^+ v^2 e^{-\frac{mv^2}{2\Theta}}. \tag{4}$$

Wir müssen jetzt die Zahl der Elektronen aufschreiben, die in der Zeiteinheit gebunden werden.

Wenn wir von der Ladung absehen und annehmen, daß ein Elektron gebunden wird, wenn es in eine Entfernung $\sigma$ von einem Ion gelangt, so ist diese Zahl:

$$v N^+ \pi\sigma^2 n(v)dv. \tag{5}$$

Wenn wir die Ladung berücksichtigen und annehmen, daß ein Elektron gebunden wird, wenn es in eine Entfernung kleiner als $\sigma$ gelangen würde, so ist diese Zahl

$$v N^+ \pi\left(\sigma^2 + \frac{2\sigma e^2}{mv^2}\right)n(v)dv\ ^1). \tag{5'}$$

---

[1]) Wenn ein Elektron mit der Geschwindigkeit $v$ sich im Unendlichen in einer Richtung bewegt, die im Abstand $d$ vom Ion gelegen ist, und $V$ die Geschwindigkeit im Kernzentrum und $V$ die dortige Geschwindigkeit ist, so ist

$$\frac{1}{2}mv^2 = -\frac{e^2}{a} + \frac{1}{2}mV^2,$$

$$vd = Va,$$

$$a = -\frac{1}{2}q + \sqrt{d^2 - \frac{1}{4}q^2},$$

wo

$$q = \frac{e^2}{\frac{1}{2}mV^2}.$$

Nun ist die Gesamtzahl $N$ der Atome und Ionen in der Volumeneinheit gegeben, es ist also

$$N' = N - N^+.$$

Die Bedingung, daß der Zustand stationär sei, erfordert also:

$$8\pi^2 \frac{\lambda^2}{c^2} \nu^2 e^{-\frac{h\nu}{\Theta}} d\nu\, \alpha(\nu)(N - N^+)$$
$$= v N^+ n(v)\, dv\, \pi \sigma^2 \tag{6}$$

oder

$$= v N^+ n(v)\, dv\, \pi \left(\sigma^2 + \frac{2\sigma e^2}{m v^2}\right). \tag{6'}$$

Bedenkt man nun, daß nach dem Einsteinschen Satz

$$h\, d\nu = m v\, dv,$$

so geht (6) oder (6') unter Berücksichtigung von (1) und (4) über in:

$$8\pi^2 (N - N^+)\, \alpha(\nu)\, e^{-\frac{h\nu_0}{\Theta}} = 2\sqrt{\frac{m h^2}{2\pi \Theta^3}}\, N^+ 2 v^2 \sigma^2 \tag{7}$$

oder

$$8\pi^2 (N - N^+)\, \alpha(\nu)\, e^{-\frac{h\nu_0}{\Theta}} = 2\sqrt{\frac{m h^2}{2\pi \Theta^3}}\, N^+ 2 v^2 \left(\sigma^2 + \frac{2\sigma e^2}{m v^2}\right). \tag{7'}$$

Wenn nun für jeden Wert der Geschwindigkeit die Bedingung gelten soll, daß der Zustand stationär ist, so muß

$$\alpha(\nu) = A v^2 \sigma^2 \tag{8}$$

oder

$$\alpha(\nu) = A v^2 \left(\sigma^2 + \frac{2\sigma e^2}{m v^2}\right) \tag{8'}$$

gelten, wo $A$ eine unbekannte Konstante ist. Daraus folgt mit Hilfe von (1):

$$\alpha(\nu) = \frac{A h}{m} (\nu - \nu_0) \sigma^2 \tag{9}$$

oder

$$\alpha(\nu) = \frac{A h}{m} (\nu - \nu_0) \left(\sigma^2 + \frac{\sigma e^2}{h(\nu - \nu_0)}\right). \tag{9'}$$

---

Nun ist die Zahl der Elektronen, die in der Zeiteinheit mit dieser Geschwindigkeit und in dieser Orientierung sich im Unendlichen bewegen:

$$v n(v)\, dv\, 2\pi\, d\delta\, d.$$

Setzt man in diesem Ausdruck $a$ statt $d$ und integriert man nach $a$ von $0 \ldots \sigma$, so erhält man die Zahl der wirksamen Zusammenstöße für jedes Ion, also

$$v n(v)\, dv\, 2\pi \int_0^\sigma \left(a + \frac{1}{2} q\right) da = v n(v)\, dv\, \pi (\sigma^2 + q\sigma)$$

und daher im ganzen:

$$v N^+ n(v)\, dv\, \pi \left(\sigma^2 + \frac{2\sigma e^2}{m v^2}\right).$$

Es ist also nach unseren Betrachtungen die Wahrscheinlichkeit der Ionisation als Funktion der Frequenz bis auf eine Konstante gegeben.

Da die Wahrscheinlichkeit, daß ein Quant ein Ion trifft, proportional mit $\nu^{-2}$ ist, so ist die Ionisierungswahrscheinlichkeit pro Lichtquant $w_i$ gegeben durch:

$$w_i = C\left(\frac{1}{\nu} - \frac{\nu_0}{\nu^2}\right) \tag{10}$$

oder durch

$$w_i = C\left[\sigma^2\left(\frac{1}{\nu} - \frac{\nu_0}{\nu^2}\right) + \frac{\sigma e^2}{h\,\nu^2}\right]. \tag{10'}$$

Es wäre interessant, zu untersuchen, inwieweit diese Formeln imstande sind, die Ionisation zu beschreiben, z. B. sollte die Absorption am Kopf der Spektralserien durch Formeln wie (10) oder (10') wiedergegeben werden.

Aus (7') folgt für die Zahl der Ionen jetzt:

$$\frac{N^{+2}}{N - N^+} = B\,T^{3/2}\,e^{-\frac{h\nu_0}{kT}}, \tag{11}$$

wo $B$ eine mit $A$ zusammenhängende Konstante ist.

2. Wir werden jetzt unsere Betrachtungen auf die Theorie des elektrischen Leitvermögens von Metallen anwenden. Dabei werden wir eine Hypothese einführen, die durch die Versuche nahegelegt wird. Es kommt in der Elektronentheorie der Metalle darauf an, die mittlere freie Weglänge der Elektronen richtig zu fassen. Wenn wir nun bei unseren Betrachtungen einen Stoß zwischen Elektronen und Atomen als Ursache der Beschränkung der freien Bewegung annehmen, so würden wir das Leitvermögen viel zu klein erhalten. Nun zeigen aber die Ramsauerschen Versuche, daß sich langsame Elektronen frei durch Metalle bewegen und dasselbe zeigt sich auch bei den schönen Versuchen von Gudden und Pohl, wo die durch Strahlung losgelösten Elektronen unbehindert durch die Substanz fliegen. Wir nehmen also an, daß dies auch im Metall der Fall ist. Dann wird also die freie Weglänge der Elektronen durch die Ionen bestimmt sein. Diese freie Weglänge ist also gegeben durch

$$l = \frac{1}{N^+ \pi \sigma^2}, \tag{12}$$

wo $\sigma$ den Wirkungsradius der Ionen bedeutet. Die mittlere Weglänge ist also eine Funktion der Temperatur. Wenn wir die Annahme machen, daß die Ladung die Bewegung beeinflußt, so läßt sich die mittlere Weglänge auch leicht angeben. Man erhält, wenn man die Zahl der Stöße

berechnet und auf den Gesamtweg während der Zeiteinheit bezieht, für $l$ in diesem Falle:

$$l = \frac{1}{N^+ \pi \sigma^2 \left(1 + \frac{e^2}{\sigma k T}\right)}. \qquad (12')$$

Der Einfluß des Korrektionsgliedes hängt davon ab, ob $kT$ groß oder klein im Vergleich zu $e^2/\sigma$ ist. Nun würde (12') zu einer falschen Temperaturabhängigkeit der Leitung Anleitung geben. Im Metall gilt auch die Herleitung von (6) nicht, da dort das Feld die Ionen erst zum größten Teile kompensiert.

Nach der elementaren Theorie der Elektrizitätsleitung erhält man für das elektrische Leitvermögen

$$k = \frac{N^- l v e^2}{4 k T}, \qquad (13)$$

wo $N^- = N^+$ die Zahl der Elektronen in der Volumeneinheit darstellt und $v$ die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist. Es ergibt sich daher

$$k = \frac{v e^2}{4 k T \sigma^2}. \qquad (14)$$

Aus dem Wert für Silber bei $0^0$ C ($^1/_{1600}$) berechnet man $\sigma = 3.3 . 10^{-9}$ cm, was ein möglicher Wert ist.

Für das Wärmeleitvermögen erhält man auf dieselbe Weise

$$k = \frac{1}{3} N^- l v k = \frac{1}{3} \frac{v k}{\pi \sigma^2}, \qquad (15)$$

woraus in Verbindung mit (14) das Wiedemann-Franzsche Gesetz hervorgeht.

Es sei noch bemerkt, daß unserem Bilde wesentliche Züge fehlen müssen: ebensowenig wie der klassischen Theorie gelingt es, in unseren Betrachtungen den Halleffekt und die Supraleitfähigkeit zu erklären. Diese Erscheinungen werden übrigens wohl mit der kristallinischen Struktur der Körper zusammenhängen müssen, die weder die klassische Theorie noch unsere Betrachtungen in Rechnung ziehen.

Utrecht, den 25. April 1925.

Anmerkung bei der Korrektur. Prof. O. W. Richardson machte mich bei einem Besuch darauf aufmerksam, daß Formel (10) mit den durch ihn in seiner Arbeit Thermionic emission from systems with multiple thresholds, Proc. Phys. Soc. London **36**, 383, 1924, abgeleiteten Formeln große Ähnlichkeit hat.

10. Mai 1925.

# Dispersion nach der Lichtquantentheorie.

Von **L. S. Ornstein** und **H. C. Burger** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

(Eingegangen am 30. April 1925.)

Im Anschluß an eine frühere Mitteilung [1]) wird gezeigt, daß man die Dispersion nach der Lichtquantentheorie erklären kann, wenn man die Trägheit der elektrischen Ladung im Atom und die Ursache der Zerstreuung mit in Betracht zieht.

1. Wenn Lichtquanten über Atome streichen, erleiden sie eine Geschwindigkeitsänderung, die in der zitierten Arbeit als Grund der Lichtbrechung betrachtet ist.

Die Beschleunigung $\dot{v}$ des Lichtquants während seiner Zusammenwirkung mit dem Atom wird durch die Gleichung [l. c. (3)]

$$\dot{v} = -\frac{\lambda c}{h} K \tag{1}$$

gegeben, wo $K$ die Kraft zwischen Lichtquant und Atom darstellt.

Diese Kraft wurde nach der statischen Formel

$$K = a_0^3 \nabla E^2 \tag{2}$$

berechnet, in der $a_0^3$ ein für das Atom charakteristisches Volumen ist.

Mit Hilfe dieser Ansätze wird die Größenordnung der Zeit berechnet, um welche das Lichtquant infolge der Begegnung mit einem Atom verzögert wird. Für diese Zeit finden wir

$$\tau \sim \frac{a_0^3}{c\lambda^2}. \tag{3}$$

Aus dem Satz, daß die Stoßfläche eines Lichtquants von der Größenordnung $\lambda^2$ ist, folgt, daß ein Quant in einem Gas mit $N$ Atomen in der Volumeneinheit auf der Weglänge Eins mit $N\lambda^2$ Atomen in Wechselwirkung tritt. Hieraus findet man die mittlere Verspätung eines Quantes pro Weglänge und daraus für den Brechungsindex

$$n - 1 \sim N a_0^3. \tag{4}$$

2. Die Gleichung (2) gibt die Kraft $K$ als Produkt des elektrischen Moments $a_0^3 E$ des Atoms und des Gradienten $\nabla E$ des elektrischen

---

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, Lichtbrechung und Zerstreuung nach der Lichtquantentheorie. ZS. f. Phys. **30**, 253, 1924.

Feldes im Lichtquant. Das elektrische Moment $M$ kann gedeutet werden als Folge einer Verschiebung $\xi$ eines Elektrons im Atom und beträgt daher

$$M = e\xi = a_0^3 E. \tag{5}$$

Die Gleichung (5) stellt die Beziehung zwischen $\xi$ und $E$ im statischen Falle dar. Man muß aber die Trägheit der elektrischen Ladungen im Atom in Betracht ziehen und die Bewegungsgleichung

$$m\ddot{\xi} = -\frac{e^2}{a_0^3}\xi + eE \tag{6}$$

verwenden. Die Masse $m$ ist von der Größenordnung der Elektronenmasse. Aus (6) finden wir für die Elektronenverschiebung $\xi$:

$$\xi = \frac{a_0^3}{e} E\left(1 - \frac{m\ddot{\xi}}{eE}\right). \tag{7}$$

Der Wert der Beschleunigung $\ddot{\xi}$ in jedem Augenblick ist nicht anzugeben, solange wir nicht über eine Quantenmechanik verfügen. Es liegt aber nahe, für die Größenordnung von $\ddot{\xi}$ anzusetzen

$$|\ddot{\xi}| \sim \left|\frac{\xi}{\tau^2}\right|, \tag{8}$$

wo $\tau$ die Zeit $\lambda/c$ ist, die das Quant angenähert braucht, um über das Atom hinwegzustreichen. In (8) setzen wir für $\xi$ angenähert den statischen Wert; dadurch geht (7) über in

$$\xi = \frac{a_0^3 E}{e}\left(1 \pm \beta\frac{a_0^3}{a^3}\right), \tag{9}$$

wo $a^3 = \dfrac{\lambda^2 e^2}{mc^2}$ gesetzt ist und $\beta$ ein Faktor von der Größenordnung der Einheit ist. Das elektrische Moment des Atoms muß also mit dem Faktor $\left(1 \pm \dfrac{a_0^3}{a^3}\right)$ multipliziert werden, und deshalb muß auch die Kraft $K$ und daher der Brechungsindex mit demselben Faktor multipliziert werden. Es wird also

$$n - 1 \sim N a_0^3\left(1 \pm \beta\frac{a_0^3}{a^3}\right). \tag{10}$$

Wie leicht ersichtlich, stimmt (10) mit der Entwicklung der klassischen Dispersionsformel in erster Näherung überein.

3. In der klassischen Theorie setzt man eine Dämpfung der Resonatoren an, die den Brechungsindex beeinflußt. Die logisch notwendige, von Planck in die Theorie eingeführte Strahlungsdämpfung ist zur Be-

schreibung der experimentellen Tatsachen zu klein. Daher hat H. A. Lorentz die Stoßdämpfung eingeführt, die ermöglicht, die Tatsachen zu erklären. Diese zweite, mit den Stößen zweiter Art analoge Dämpfung werden wir jetzt nicht betrachten. Es ist möglich, unsere Überlegungen in der Weise zu erweitern, daß in (10) ein Glied auftritt, das analog mit dem klassischen Strahlungsdämpfungsglied ist.

In einer früheren Arbeit (l. c., S. 256) haben wir gezeigt, daß ein Lichtquant während der Begegnung mit einem Atom seine Geschwindigkeitsrichtung um einen Winkel $\gamma$,

$$\gamma \sim \frac{a_0^3}{\lambda^3}, \tag{11}$$

ändert. Das Feld wirkt im Mittel nicht in der Richtung der Bewegung des Quantes, sondern bildet damit einen Winkel von der Größenordnung $\gamma$. Die Kraft $K$ aus (2) muß daher mit einem Faktor $(1 - \frac{1}{3}\gamma^2)$ multipliziert werden. In der Gleichung (10) tritt deshalb ein Glied von der Größenordnung $Na_0^3\gamma^2$ auf, also

$$\frac{Na_0^9}{\lambda^6}; \tag{12}$$

dieses Glied ist mit dem klassischen Strahlungsdämpfungsglied identisch.

Es muß betont werden, daß unsere Arbeit nur bezwecken kann, zu zeigen, wie in den Betrachtungen der Lichtquantentheorie für die verschiedenen Ansätze der klassischen Theorie Analoga aufgefunden werden können. Die Dispersionsformel, wozu wir nach der Lichtquantentheorie gelangen, zeigt daher vollständig dieselben Glieder wie die klassische Formel, die numerischen Koeffizienten bleiben unbestimmt; um sie zu bestimmen, wird eine Entwicklung der Quantenmechanik unbedingt erforderlich sein.

Utrecht, 7. April 1925.

# Intensitäten der Komponenten im Zeemaneffekt.

Von **L. S. Ornstein, H. C. Burger** und **W. C. van Geel** in Utrecht.

(Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Universität Utrecht.)

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 30. April 1925.)

**Die experimentelle Bestimmung der Intensitäten der Zeemankomponenten vom Zinktriplett ($2\,p_i - ss$) wird beschrieben. Eine gute Bestätigung der vorhergesagten Intensitätsverhältnisse wird gefunden.**

Durch Verallgemeinerung der Regeln, welche die Messungen der Intensitäten von Spektrallinien bis jetzt geliefert haben, ist eine Vorhersage über die Intensitätsverhältnisse der Komponenten einer magnetisch gespaltenen Spektrallinie[1]) gemacht. Es zeigte sich nun aus diesen Betrachtungen für die Intensitätsverhältnisse im aufgespaltenen Triplett nebenstehendes Schema (Fig. 1), wobei bzw. die Intensitätsverhältnisse der Komponenten drei Linien $p_3 s$, $p_2 s$ und $p_1 s$ gezeichnet sind. Die Komponenten sind in der Wellenlängenskale aufgetragen, die parallelen Komponenten nach oben, die senkrechten nach unten.

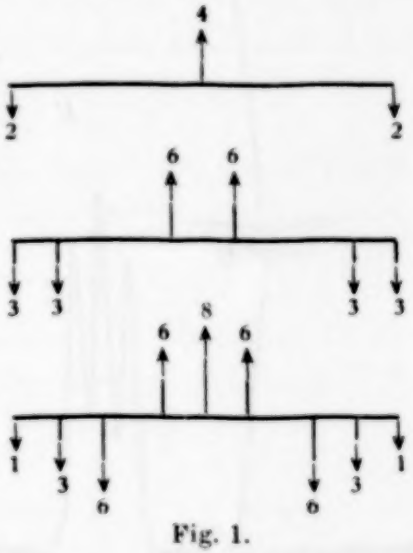



Fig. 1.

Zur experimentellen Bestätigung dieses Schemas ist von uns das Zinktriplett mit den Wellenlängen 4810, 4722 und 4680 Å untersucht.

**Beschreibung der Methode.** Zur Erzeugung des Magnetfeldes wurde ein großer Halbring-Elektromagnet (Typus du Bois) mit Wasserkühlung benutzt. Die Feldstärke betrug etwa 32000 Gauß. Die Lichtquelle war ein zwischen zwei Zinklamellen überspringender kondensierter Funke, der mittels eines großen Induktoriums erzeugt wurde. Mit Hilfe einer Selbstinduktion wurde Unschärfe und Asymmetrie der Linien möglichst verringert. Die Zinklamellen waren im homogenen Teile des Feldes auf den Magnetpolen befestigt.

---

[1]) L. S. Ornstein und H. C. Burger, ZS. f. Phys. **28**, 135, 1924; H. Hönl, ebenda **31**, 340, 1925; Kronig und Goudsmit, Naturwissenschaften **13**, 90, 1925.

Der Spektrograph, mit dem die Aufnahmen gemacht wurden, ist der durch Dr. van Cittert beschriebene Gitterspektrograph[1]). Die optische Anordnung war die übliche des Utrechter Physikalischen Instituts und ist öfters beschrieben[2]).

Nur wurde in den Gang der Lichtstrahlen ein Kalkspatrhomboeder gebracht, wodurch die parallelen und senkrechten Komponenten geschieden wurden.

Es wurde nach jeder Aufnahme mit Feld auch eine Aufnahme ohne Feld gemacht und auf diese Weise Polarisationseffekte auf dem Gitter eliminiert.

Die erhaltenen photographischen Aufnahmen wurden mit dem selbstregistrierenden Mikrophotometer von Moll[3]) ausphotometriert.

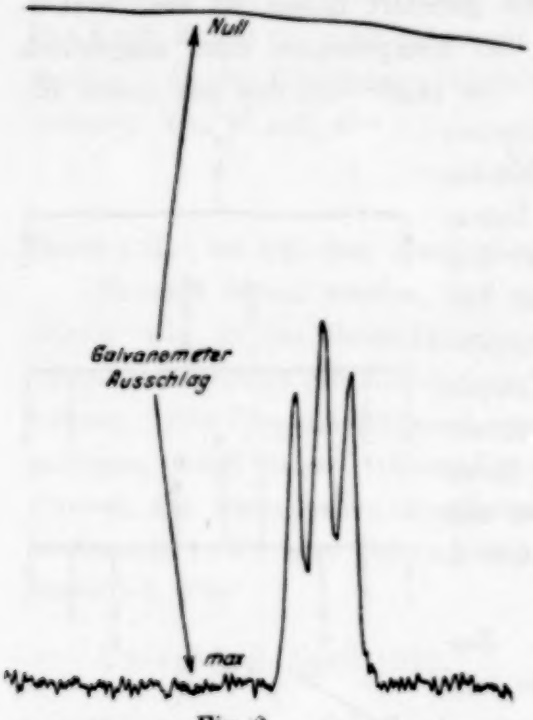



Fig. 2.

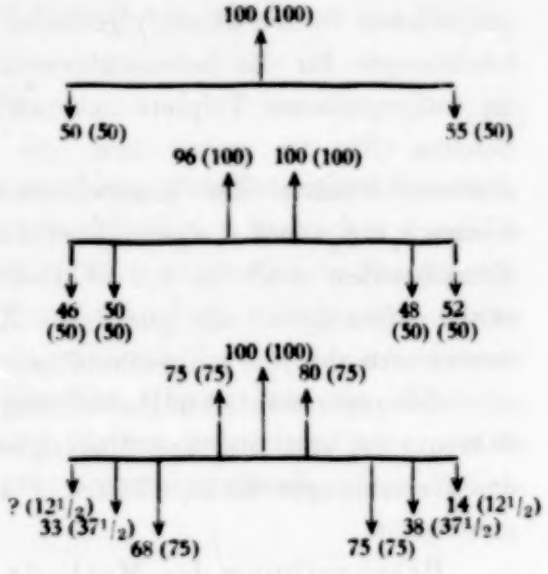



Fig. 3.

Fig. 2 zeigt die Photometerkurven der Linie $\lambda = 4810$ für die parallelen Komponenten.

Die Intensitätsschwärzungskurven wurden auf die gebräuchliche Weise gebildet, dabei wurde der Logarithmus der Intensität gegen die Schwärzung

---

[1]) P. H. van Cittert, ZS. f. Instrkde. **41**, 116—118, 1921.

[2]) H. B. Dorgelo, ZS. f. Phys. **18**, 207, 1923; L. Bleeker und I. A. Bongers, ebenda **27**, 195, 1924.

[3]) Kon. Ak. v. Wet. **27**, 566, 1919.

der Platte aufgetragen. Es wurde bei den Intensitätsbestimmungen für den kontinuierlichen Grund und die Überlagerung der Linien korrigiert.

Resultat. Das Resultat der Messungen zeigt Fig. 3, wobei die Komponenten ganz wie in Fig. 1 aufgetragen sind, die stärkste Komponente jeder Triplettlinie ist stets auf 100 reduziert, zwischen Klammern sind die umgerechneten theoretischen Werte angegeben. Die experimentell gefundenen Werte stimmen gut mit den theoretischen überein. Nur zeigt sich (besonders bei der Linie $\lambda = 4810$ Å) eine Asymmetrie. Diese wird vielleicht teilweise von Meßfehlern herrühren. Vielleicht sind auch die Intensitätsverhältnisse vom Paschen-Back-Effekt beeinflußt.

Utrecht, 25. April 1925.

# Verfestigung und Entfestigung von Sn-Kristallen [1]).

Von **M. Polanyi** und **E. Schmid.**

Mit 24 Abbildungen. (Eingegangen am 16. April 1925.)

**Die Kaltreckung von Kristallen ist mit einer „inneren Verfestigung" derselben verknüpft. Diese äußert sich sowohl in einem Anstieg der zur Aufrechterhaltung der Dehnung in der Gleitfläche nötigen Schubspannung, als auch in einer Abnahme der Fließgeschwindigkeit. Die von der Dauer und Temperatur der Erholungspause abhängige „Kristallerholung" führt unter Erhaltung der Gitterlage zu einer Entfestigung verfestigter Kristalle. Die Rekristallisation kaltgereckter Sn-Kristalle wird beschrieben. Maßgebend für die Rekristallisationsfähigkeit von Kristallen ist nicht der Reckgrad, sondern der Gehalt an innerer Spannungsenergie.**

## Übersicht.

Bei plastischer Dehnung eines Kristalls dreht sich das Gitter in bezug auf die Zugachse. Diese in früheren Arbeiten ausführlich studierte Erscheinung bewirkt, daß die Dehnungskurve kein direktes Kennzeichen der mechanischen Eigenschaften im Laufe der Reckung abgibt. Ihre Gestalt wird weitgehend durch den Orientierungswechsel des Kristalls beeinflußt, und man hat diesen gröberen Effekt abzuziehen, wenn man feststellen will, ob eigentliche Eigenschaftsänderungen eingetreten sind.

1. Innere Verfestigung („Kristallverfestigung"). Eine Analyse der Dehnungskurve von Zinkkristallen ist in diesem Sinne von E. Schmid durchgeführt worden. Es zeigt sich, daß der Verlauf der Spannung, wie man ihn bei konstantem Gleitungswiderstand aus der Umorientierung des Kristalls zu erwarten hätte, stets unterhalb der beobachteten Spannungslinie liegt, was als eine Erhöhung des Gleitwiderstandes infolge der Reckung anzusehen ist.

Einen Überblick über diese Erscheinung gewähren die Dehnungskurven [2]) von Zn-, Sn- und Bi-Kristallen und die aus diesen berechnete Tabelle 1, die auch noch einige Zahlen aus anderen Versuchen enthält.

Es zeigt sich durchweg eine starke Zunahme der Schubspannung in der Gleitfläche während der Dehnung. Über den Verlauf dieser Zu-

[1]) Der Inhalt dieser Arbeit ist von den Verfassern bereits kurz angegeben worden in Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 27, 1923, sowie bei G. Masing und M. Polanyi, Erg. d. exakt. Naturw. **2**, 177, 1923.

[2]) Aufgenommen mit einem Schopperschen Festigkeitsprüfer mit Schaulinienzeichner.

nahme gibt im Falle des in Fig. 1 dargestellten Zn-Kristalles die Fig. 2 eine Anschauung.

Tabelle 1.

Verfestigung von Metallkristallen durch Kaltreckung.

| Metall | Temp. °C | Str.-Gr. g/mm² | $\lambda_0$ | $\lambda_1$ | Schubspannung $S_0$ | Schubspannung $S_1$ | Normalspannung $N_0$ | Normalspannung $N_1$ | Dehnung |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Zinn | 18 | 231 | 44° | 11°30′ | 116 | 299 | 112 | 61 | 3,5 |
| | 18 | 307 | 63 | 12 | 124 | 494 | 224 | 105 | 4,3 |
| Zink | 18 | 205 | 51 | 9 | 100 | 1100 | 125 | 172 | 5,0 |
| | 18 | 212 | 63 | 10 | 85 | 1260 | 170 | 240 | 5,0 |
| Wismut. | 220 | 260 | 45 | 30 | 129 | 350 | 129 | 202 | 1,5 |

Str.-Gr. = aus den Kurven der Fig. 1 abgelesene Streckgrenze.
$\lambda_0$ bzw. $\lambda_1$ = Lage der Gleitfläche vor bzw. nach der Dehnung.
$S_0$ bzw. $S_1$ = Schubspannung zu Beginn bzw. am Schluß der Dehnung.
$N_0$ bzw. $N_1$ = Spannung normal zur Gleitfläche zu Beginn bzw. am Schluß der Dehnung.

In Tabelle 1 sind neben dem Ausgangs- und Endwert der Schubspannungen auch noch die Spannungen $N_0$ und $N_1$ aufgenommen, die zu

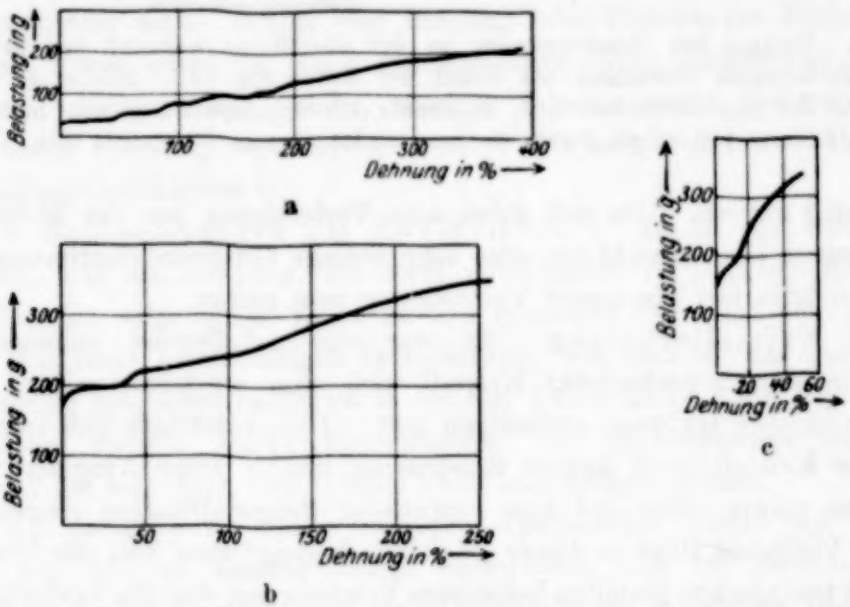



Fig. 1. Dehnungskurven von Einkristalldrähten. a) Zn, b) Sn, c) Bi.

Beginn und zum Schluß der Dehnung normal zur Gleitfläche wirksam waren. Diese Normalspannung nimmt bei Sn ab, bei Zink und Wismut dagegen zu. Man kann also nicht daran denken, daß die Gleitreibung etwa nur deswegen zunimmt, weil die Gleitflächen weniger stark aus-

einander gezerrt werden. Übrigens zeigen schon die Dehnungsversuche unter allseitigem Druck, welche die Wirkungslosigkeit desselben auf die Gleitreibung nachgewiesen haben, daß dieser Ausweg nicht gangbar ist.

Den Nachweis der inneren Verfestigung von Metallkristallen halten wir hiermit für erbracht. Doch scheint es uns dennoch wünschenswert, einen direkteren Weg zu finden, auf dem sich diese Erscheinung herbeiführen und studieren läßt.

Aus diesem Grunde haben wir in vorliegender Arbeit vor allem die Verfestigung studiert, die bei sehr geringer Reckung (von weniger als

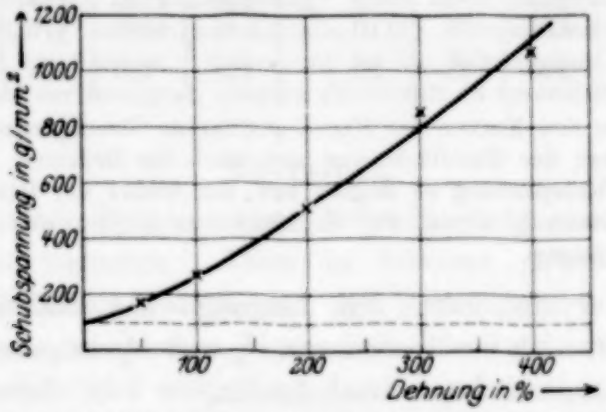



Fig. 2. Verlauf der Schubspannung in der Gleitfläche während der Dehnung eines Zn-Kristalls (berechnet auf Grund der Kurve Fig. 1 a). Bliebe die Gleitfähigkeit der Gleitfläche konstant, so könnte die Schubspannung sich nicht verändern und würde durch die gestrichelte Gerade dargestellt sein.

0,5 Proz.) auftritt. Da sich dabei eine Verfestigung um das Mehrfache nachweisen ließ, obwohl nur eine sehr geringe Gitterumorientierung eintritt, so tritt hier die innere Verfestigung rein zutage.

2. Kristallerholung. Es war nun naheliegend anzunehmen, daß ein derart verfestigter Kristall sich nun wiederum ohne Umstellung des Gitters entfestigen läßt. Dies bestätigte sich insofern, als der Kristall nach kurzer Erwärmung wieder seine Ausgangseigenschaften zeigte, ohne daß eine eigentliche Rekristallisation eingetreten war. Vielleicht liegt in dieser „Kristallerholung" zum Teil die Ursache der bei technischen Metallen bekannten Erscheinung, daß die Verfestigung zuweilen auch ohne Rekristallisation durch bloße „Erweichung" entfernt werden kann.

3. Geschwindigkeits- und Temperaturabhängigkeit der Verfestigung. Die besagte Erholung muß natürlich im allgemeinen auch während des Reckvorganges vor sich gehen und sich in ihrer Wirkung diesem überlagern. Sie wird die verfestigende Wirkung des-

selben um so mehr beeinträchtigen, je langsamer die Reckung vor sich geht und je höher die Versuchstemperatur gewählt wird. Die Untersuchungen dieser Effekte sind im dritten Teil unserer Arbeit enthalten.

In weiteren Versuchen waren wir bemüht, den Zusammenhang des Verhaltens von Einkristall und Polykristall aufzuklären.

4. Rekristallisation des Einkristalls und Vielkristalls. Vor allem mußten wir dabei die Rekristallisation ins Auge fassen, die bei polykristallinem Zinn äußerst leicht vor sich geht, sich dagegen bei Sn-Einkristallen bisher nicht bemerkbar gemacht hatte. Es zeigte sich denn auch in eigens hierzu angestellten Versuchen, daß die Rekristallisationsfähigkeit gereckter Sn-Kristalle im Verhältnis zu jener des Polykristalls äußerst gering ist. Die Ursache dieses großen Unterschiedes findet sich darin, daß der Einkristall viel schonungsvoller beansprucht wird, als das von allen Seiten angegriffene Korn im Polykristall.

Der Einkristall kann sich durch ein einfaches System von Gleitungen dehnen. Im gedehnten Kristall nimmt das Gitter zwar eine neue Lage zur Längsachse ein, doch ist diese neue Orientierung bis auf kleine Abweichungen wiederum ebenso gleichmäßig wie die ursprüngliche.

Allerdings lassen nur besondere, günstige Deformationen so wenig Spuren hinter sich. Schon eine Biegung oder Torsion des Einkristalldrahtes würde nicht zu einer gleichmäßigen Gitterorientierung führen können. Erzeugt man solche, weniger schonungsvolle Deformationen (wir haben Pressung verwendet), so zeigt sich auch sogleich erhöhte Rekristallisationsfähigkeit [1]).

5. Beobachtungen am Zweikristall [2]). Es ist nun leicht einzusehen, daß die Dehnung, die zwei miteinander verwachsene Kristalle erleiden, im allgemeinen nicht zu den günstigen Deformationen gehört.

Von einer gleichmäßigen Orientierung, wie man sie im gedehnten Einkristall hat, kann natürlich in solchen Fällen keine Rede mehr sein. Vielmehr werden starke Krümmungen der Gleitschichten auftreten müssen, die sich auch zum Schluß nicht ausgleichen können.

Als Bestätigung dieses Gedankenexperimentes zeigte sich in der Tat, wie wir an anderer Stelle nachwiesen, daß bei Dehnung von Drähten, die zufällig aus zwei längs verwachsenen Kristallen bestanden, die Rekristallisationsfähigkeit viel höher war als beim gleich gereckten Einkristall.

---

[1]) Ähnliche Wirkung hat plötzliches Zerreißen, namentlich bei tiefen Temperaturen.

[2]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **5**, 580, 1924.

6. Dehnungskurve von Einkristall und Vielkristall. Die Brücke, die sich hier in bezug auf die Rekristallisation vom Einkristall zum Polykristall schlagen läßt, ist auch in bezug auf andere Verschiedenheiten dieser beiden Körperklassen wegweisend.

Der Unterschied im Wesen des Reckungsvorganges beim Einkristall und Polykristall zeigt sich im ganzen Verlauf der Dehnungskurve. Die Kurve des letzteren verläuft bei beträchtlich höheren Spannungswerten. In Fig. 3 haben wir dies am Beispiel von Zn gezeigt [1]). (Für polykristallines Sn läßt sich keine definierte Dehnungskurve aufnehmen.)

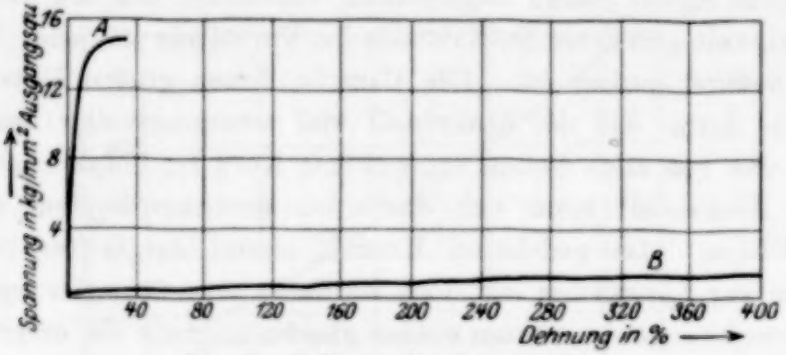



Fig. 3. Dehnungskurven von Zn.
A. Ausgeglühter Polykristall, B. Einkristall.

Die höhere Kraftanstrengung, die zur Deformation des Polykristalls nötig ist, zeigt, daß das eingebettete Korn einen größeren Widerstand leistet als der freie Einkristall. Der Grund liegt wiederum darin, daß die Formänderung, die das nach allen Seiten gezerrte Korn erleidet, eine sehr ungleichmäßige ist, so daß sich sein Gleitungsmechanismus ihr nur schwer anpassen kann.

7. Zustand des verformten Kristalls. In dieser Arbeit werden lauter Beobachtungen mitgeteilt, die von verschiedenen Seiten zeigen, daß die Deformation im Innern des Kristalls Änderungen hervorruft. Der Gleitungswiderstand wird erhöht und eine gewisse Labilität tritt auf, die sich als Erholungs- und Rekristallisationsfähigkeit kundtut.

Man wird versuchen, einen Begriff über diesen Zwangszustand zu gewinnen, der die Reckung hervorruft. Bei diesem Bestreben könnte man sich auf die Anschauungen stützen, die diesbezüglich von metallographischer Seite angeregt worden sind. Da diese jedoch uns nicht ge-

[1]) Die Dehnungskurve des Polykristalls verdanken wir Herrn G. Sachs. Daß bei Al die Dehnungskurven von Einkristall und Polykristall einander bei weitem ähnlicher sind, haben kürzlich H. C. H. Carpenter und C. F. Elam (Proc. Roy. Soc. **107**, 171, 1925) gezeigt.

nügend präzise erscheinen, um eine Diskussion an sie anzuschließen, haben wir folgenden Weg gewählt.

Zur Erklärung der Dehnung von Zinkkristallen haben wir gemeinsam mit H. Mark die Gleitung entlang elastisch gekrümmter Gleitschichten vorgeschlagen[1]). Es läßt sich zeigen, daß diese „Biegegleitung" das mindeste ist, was man zum Verständnis der Kristalldeformation einzuführen hat. Da diese Vorstellung außerdem genau definierbar ist, so sollte zunächst festgestellt werden, welche notwendigen Folgerungen sie für den Zustand des deformierten Kristalls ergibt und inwieweit das so abgeleitete Bild zur Erklärung der Wirkungen der Kaltreckung ausreicht.

Das Ergebnis war derart, daß die Heranziehung weiterer Annahmen über das Vorhandensein elastisch gebogener Gleitschichten hinaus nicht notwendig erscheint. Wir gelangen damit zum Ergebnis, daß die von verschiedenen Seiten angenommenen Änderungen im Innern deformierter Kristalle, die als „Amorphisierung der Gleitschichten" (Beilby), „Verlagerung" (Moellendorff und Czochralski), „Verborgen elastische Spannungen" (Heyn), „Blockierung der Gleitflächen" (Ludwik), „Atomveränderungen" (Tammann) bezeichnet worden sind, zunächst dahin zu präzisieren wären, daß der deformierte Kristall elastisch gespannte Gleitschichten enthält, die durch die Reibung an den Gleitflächen in gespanntem Zustande gehalten werden[2]).

## I. Verfestigung bei nur geringer Gitterdrehung.

### A. Der verwendete Dehnungsapparat[3]).

Der Apparat, mit dem Dehnungen von wenigen hundertstel Millimetern und gleichzeitig Spannungsmessungen durchgeführt wurden, ist in Fig. 4 dargestellt. Fig. 5 gibt eine schematische Skizze desselben. Im wesentlichen besteht er aus einer Mikrometerschraube, welche die eine (untere) Fassung trägt[4]) und aus einem auf zwei Schneiden ruhenden Stahlblech, an dem die obere Fassung mittels eines in der Mitte aufsitzenden Bügels hängt. Durch Senken der Schraube wird der

[1]) Diese Vorstellung ist kurz darauf unabhängig auch von R. Gross in die Metallographie eingeführt worden.

[2]) M. Polanyi, ZS. f. Metallkunde **17**, 94, 1925; ZS. f. Krist. **61**, 49, 1925. Masing und Polanyi, Erg. d. exakt. Naturw., II. Bd., Springer 1923.

[3]) M. Polanyi, ZS. f. techn. Phys. **6**, 121, 1925.

[4]) Die Befestigung der Fassung ist derart, daß sie zwar die Vertikalbewegung, nicht aber die Drehung der Mikrometerschraube mitmacht.

zwischen die Fassungen geklemmte Kristall gespannt und durch die Spannung das Stahlblech durchgebogen. Die mit Hilfe zweier Spiegel, Fernrohr und Skale beobachtete Durchbiegung liefert die Spannung, die Senkung der Schraube minus der Durchbiegung des Bleches die Dehnung des Kristalls. Die Eichung des Bleches auf Belastung erfolgt mit Gewichten, die Eichung auf Durchbiegung mit Hilfe eines zwischen die Fassungen gespannten, praktisch undehnbaren Stahldrahtes und Senkung der Mikrometerschraube.

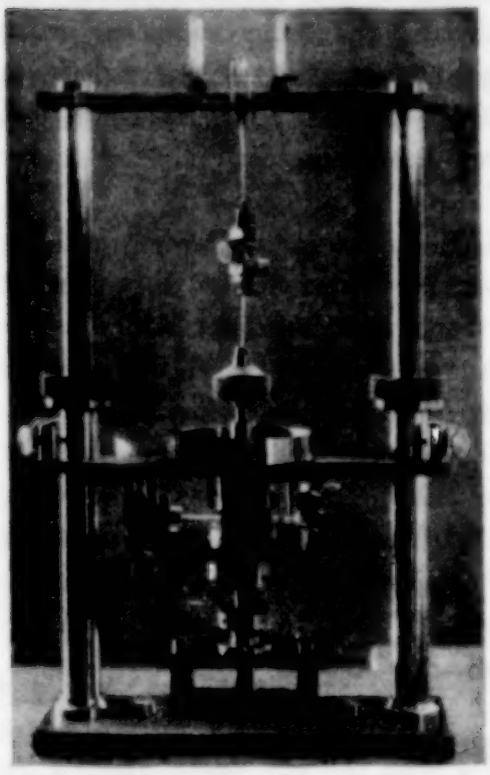


Fig. 4.
Dehnungsapparat (etwa $^1/_4$ natürlicher Größe), siehe auch Fig. 5.

## B. Durchführung der Versuche.

Vor den eigentlichen Versuchen muß die Form der Dehnungskurve von Metallkristallen, wie man sie im technischen Festigkeitsprüfer erhält (und wie sie auch der eben beschriebene Apparat liefert), kurz besprochen werden. In Fig. 6 ist die Dehnungskurve eines Bi-Kristalls dargestellt, wie man sie im Schopperschen Festigkeitsprüfer erhält. Zu Beginn der Dehnung tritt ein Gebiet starken Lastanstieges auf ($OA$), in dem die Dehnung nur sehr gering ist. Bei $A$ ist die plastische Dehnung noch kleiner als 2 Proz. Von $A$ an erfolgt dann ausgiebige plastische Dehnung unter gleichzeitigem, monotonem Lastanstieg. Bei $Z$ tritt Zerreißen ein. Völlig analog verlaufen die Dehnungskurven von Zn-Kristallen, und auch Sn-Kristalle zeigen das anfängliche Gebiet starken Lastanstieges und geringer Dehnung. Hier folgt jedoch dann ein Gebiet fallender Lasten, und erst gegen Ende der Dehnung steigt die Last wieder an (wobei jedoch nur selten ein Überschreiten der anfänglichen Höchstlast erreicht wird).

Sämtliche Verfestigungsversuche wurden im Beanspruchungsbereich $OA$ ausgeführt. Es wurde dabei so vorgegangen, daß die Spannung bis nahe an die Grenze $A$ des erwähnten Gebiets gesteigert wurde. Bei

Unterbrechung der weiteren Belastungssteigerung zeigt sich dann, daß die Spannung von selbst abfällt, was durch ein „Fließen" des Kristalls zu erklären ist. Die Geschwindigkeit dieses Fließens wird durch Ablesungen an der Skale in gleichen Intervallen eine Zeitlang verfolgt.

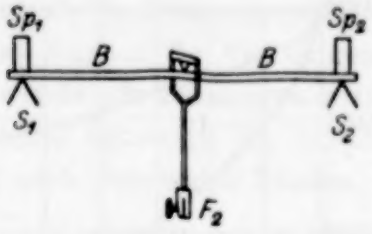


Fig. 5b.

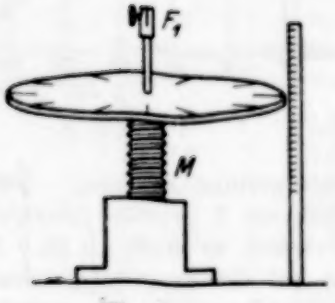



Fig. 5a.

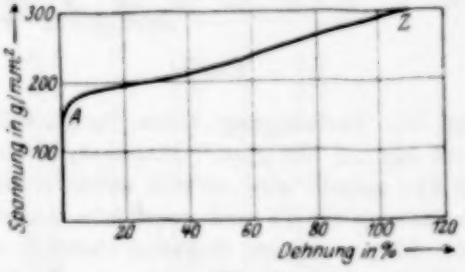



Fig. 6.

Fig. 5a. Schematische Darstellung des Dehnungsapparates. $M$ = Mikrometerschraube; dient als Dehnungsvorrichtung und -messung. $F_1$ und $F_2$ = Fassungen für den Kristall. $S_1$ und $S_2$ = Stahlschneiden. $BB$ = Stahlblech; dient zur Spannungsmessung. $Sp_1$ und $Sp_2$ = Spiegel.

Fig. 5b. Form der verwendeten Stahlbleche, $^3/_4$ nat. Größe (Aufsicht). Durch verschiedene Dimensionierung des schmalen Mittelteiles kann der Meßbereich weitgehend geändert werden. Eine der Stahlschneiden $S$ ruht in einer an das Blech angelöteten Hohlkehle.

Fig. 6. Dehnungskurve eines Bi-Kristalls (im technischen Dehnungsapparat erhalten). Bei $A$ setzt deutliche plastische Deformation ein, bei $Z$ reißt der Kristall.

Der Verlauf dieser Fließkurve bei bestimmter Spannung wurde als Maß der Festigkeit des Kristalls verwendet.

Die Verfestigung zeigt sich schon deutlich, wenn man die Fließkurve zweimal nacheinander aufnimmt, wie das in den Fig. 7 und 8 geschehen ist. Die Fließgeschwindigkeit ist in Kurve II sowohl im Ausgangspunkt (230 g/mm²) als auch sonst bei gleichen Spannungen viel kleiner als bei Kurve I. Über das Maß der Reckung, die diese Verfestigung hervorruft, gibt die Fig. 7 Aufschluß. Vergleicht man etwa

die beiden Ausgangspunkte ($A$ und $C$), so sieht man, daß dazwischen eine Reckung von 0,5 Proz. liegt.

Ein unabhängiger Beweis der Verfestigung liegt darin, daß die Dehnung, die man aufzuwenden hat, um die Ausgangsspannung zu er-

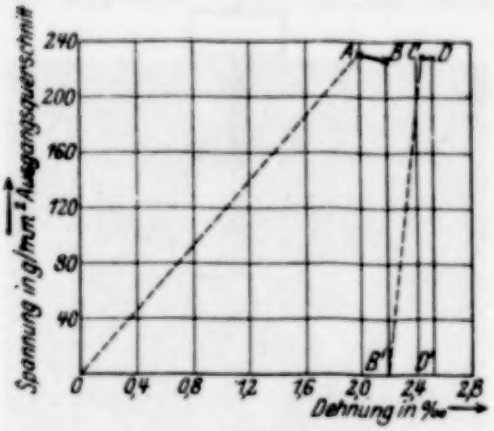



Fig. 7.

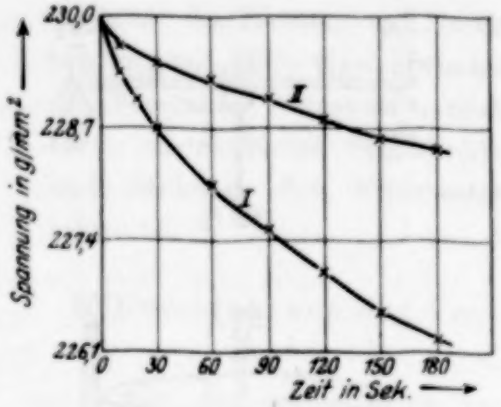



Fig. 8.

Fig. 7. Verfestigung eines Sn-Kristalls durch geringe Reckung. Der Kristall wird bis auf 230 g/mm² gespannt, wobei er sich um 2 Promille (plastisch) dehnt ($OA$); sodann wird er sich selbst überlassen, wobei er fließt ($AB$). Nun folgt Entlastung ($BB'$) und neuerliche Anspannung auf die Ausgangsspannung ($B'C$). Die hierzu nötige Dehnung beträgt nur einen Bruchteil der zuerst nötigen (0,25 Promille). In $C$ wird der Kristall wieder sich selbst überlassen, und er fließt nun in der gleichen Zeit wie vorhin bis $D$. Die Fließgeschwindigkeit ist erheblich gesunken. Die Dehnungskurven $AB$ und $B'C$ wurden geradlinig strichliert gezeichnet, da über ihre genaue Form vorläufig noch keine sichere Angabe gemacht werden kann [1]).

Fig. 8. Darstellung der Fließkurven $AB$ und $CD$ von Fig. 7 im Spannungs-Zeitdiagramm. Der Spannungsabfall ist proportional der Dehnung. Durch die 0,25 Promille betragende Reckung $B'C$ (Fig. 7) ist die Fließgeschwindigkeit $\left(\frac{dl}{l_0}\,\mathrm{sec}^{-1}\right)$ von $10 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ auf $4{,}1 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$, also auf den 2,4ten Teil, gefallen.

reichen, nach dem ersten Fließversuch viel kleiner ist als im Ausgangszustande.

Ein quantitatives Maß der Verfestigung kann man aus den mitgeteilten Kurven nicht ohne Willkür ableiten. Am richtigsten wäre es wohl, die Neigung der Fließkurven bei gleicher Spannung zugrunde zu legen. Da jedoch das Anlegen der Tangente unsicher erscheint, so haben wir statt dessen die mittleren Fließgeschwindigkeiten (während je 2 bzw. je 3 Minuten) verglichen. Dadurch kommt die Verfestigung

[1]) Nähere Angaben hierüber finden sich bei E. Schmid, Verh. des Int. Kongr. f. angew. Math. und Mech., Delft 1924.

viel kleiner heraus als sie wirklich ist, weil das Fließen des festeren Kristalls bei höheren Spannungen erfolgt.

In der Tabelle 2, die das Ergebnis einer Reihe derartiger Versuche an Sn- und Bi-Kristallen enthält, wird die mittlere Fließgeschwindigkeit ($v_1$ und $v_2$) nach der ersten und zweiten Dehnung angegeben, sowie deren Quotient als Verfestigungsmaß. Einen weiteren, quantitativen Aufschluß über das Ausmaß der Verfestigung geben die Zahlen $d_1$ und $d_2$ der Tabelle, welche die Dehnungen bezeichnen, die anzuwenden waren, um die gewünschte Spannung zu erreichen, einmal im Ausgangszustand und einmal nach dem ersten Fließen.

Tabelle 2. Verfestigung durch geringe Dehnung.

| | $d_1$ Prom. | $v_1$ $10^{-6}$ sec$^{-1}$ | $d_2$ Prom. | $v_2$ $10^{-6}$ sec$^{-1}$ | $\frac{v_1}{v_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Sn | 5,0 | 2,2 | 0,3 | 1,0 | 2,2 |
| | 3,6 | 3,6 | 0,2 | 1,6 | 2,2 |
| | 1,0 | 3,8 | 0,2 | 1,3 | 2,9 |
| | 0,7 | 0,7 | 0,4 | 0,2 | 3,5 |
| | 2,0 | 1,3 | 0,2 | 0,3 | 4,0 |
| Bi | 6,0 | 13,8 | 3,0 | 11,9 | 1,2 |
| | 2,0 | 3,1 | 0,3 | 0,8 | 4,0 |
| | 1,4 | 2,1 | 0,0 | 1,1 | 1,9 |

$d_1$ und $v_1$ = erste Dehnung (in Promille) und Fließgeschwindigkeit (in $10^{-6}$ sec$^{-1}$).
$d_2$ und $v_2$ = zweite Dehnung und Fließgeschwindigkeit.
$\frac{v_1}{v_2}$ = Quotient der Fließgeschwindigkeiten als Maß der Verfestigung.

In manchen Fällen wurde das Anspannen und Fließenlassen noch mehrere Male wiederholt, wobei sich — wie zu erwarten — noch weitere Verfestigung ergibt. Die Fig. 9 und 10 zeigten in den Kurven $AB$, $CD$ und $EF$ bzw. I, II, III einen Fall mit dreifacher Wiederholung.

Als allgemeines Ergebnis stellen wir fest, daß wir hier Verfestigungen vor uns haben, die keinesfalls durch die Drehung des Kristallgitters und hierdurch etwa eintretende Abnahme der Schubkomponente in der Gleitfläche bedingt sein können. Denn die Änderungen der Schubkomponenten sind sicher nur von der Größenordnung der Reckungen (einige Promille), wogegen die Verfestigungen mehrere Hunderte von Prozenten betragen. Wir haben es also mit einer „inneren Verfestigung“ des Kristalls zu tun [1]).

[1]) Ausführliches Zahlenmaterial hierüber ist in der Inaugural-Dissertation von O. Haase, Berlin 1924, enthalten.

## II. Entfestigung ohne Umstellung des Gitters. „Kristallerholung."

Führt man den eben beschriebenen Versuch in der Weise durch, daß man nach erfolgter Verfestigung und Entlastung des Kristalls eine längere Ruhepause einschaltet, so findet man, daß Dehnung und Fließgeschwindigkeit wieder größere Werte angenommen haben. Der Kristall hat sich in der Zwischenzeit entfestigt (erholt). Diese Entfestigung kann man beschleunigen, indem man den Versuchskristall erwärmt. Man

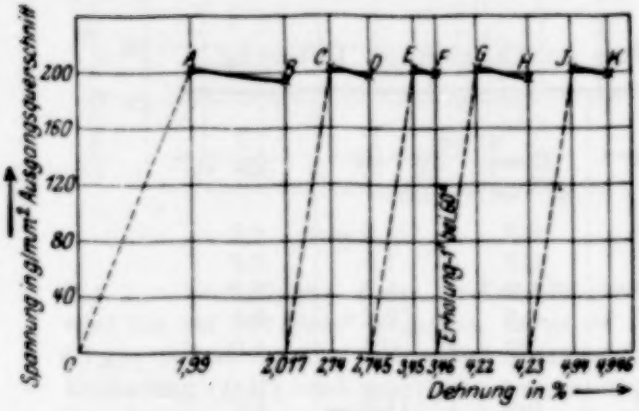



Fig. 9.

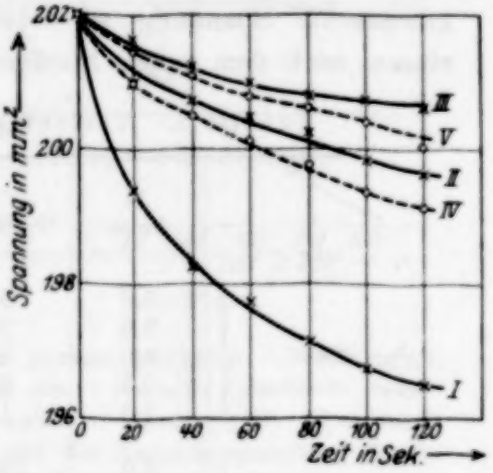



Fig. 10.

**Fig. 9. Erholungsversuch an einem Sn-Kristall. Durch die zweimalige Verfestigung sinkt die Dehnung von 1,99 Proz. auf 0,70 Proz., um nach der Erholung wieder auf 0,76 Proz. anzusteigen. Neuerliche Verfestigung führt auf eine Dehnung von 0,71 Proz., um die Ausgangsspannung zu erreichen. (Ungleichmäßiger Maßstab auf der Dehnungsachse, der in den das Fließen darstellenden Teilen verhundertfacht ist.)**

**Fig. 10. Darstellung der Fließkurven von Fig. 9 im Diagramm Spannung—Zeit. Aus dem Spannungsabfall ist die Dehnung gegeben. Die mittlere Fließgeschwindigkeit wird durch die zweimalige Verfestigung von $v_1 = 1{,}42 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Kurve I) auf $v_3 = 0{,}36 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Kurve III) herabgedrückt und steigt nach der Erholung wieder auf $v_4 = 0{,}75 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Kurve IV). Neuerliche Verfestigung führt sodann auf $v_5 = 5{,}2 \cdot 10^{-6}\,\mathrm{sec}^{-1}$ (Kurve V).**

hat es so in der Hand, die Erholung beliebig zu dosieren, da es bei genügender Erwärmung auch gelingt, die Ausgangswerte von Dehnung und Fließgeschwindigkeit wieder zu erreichen.

Die Fig. 9 und 10 stellen einen solchen Entfestigungsversuch an einem Sn-Kristall dar. Der Kristall wurde durch dreimalige Anspannung auf 204 g/mm² verfestigt und sodann 1 Minute bei 60° C erholt.

Man sieht, daß nach der Erholung der Kristall lebhafter fließt als vorher und daß die Dehnung, die notwendig ist, um ihn zur Versuchs-

spannung zu bringen, angewachsen ist. Das Ergebnis einer Reihe von ähnlichen Versuchen an Sn-Kristallen ist in Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3. Erholung von Sn-Kristallen.

| $d_1$ Prom. | $v_1$ $10^{-6}$ sec$^{-1}$ | $d_2$ Prom. | $v_2$ $10^{-6}$ sec$^{-1}$ | $\frac{v_1}{v_2}$ | Erholung | $d_3$ Prom. | $v_3$ $10^{-6}$ sec$^{-1}$ | $\frac{v_3}{v_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,80 | 1,8 | 0,30 | 0,87 | 2,1 | 5′ bei 20° | 0,0 | 0,66 | 0,8 |
| 0,80 | 3,8 | 0,08 | 1,40 | 2,7 | 90′ „ 20 | 0,36 | 1,8 | 1,3 |
| 0,80 | 3,8 | 0,24 | 0,80 | 4,8 | 18h „ 20 | 0,72 | 2,5 | 3,1 |
| 0,69 | 0,64 | 0,32 | 0,22 | 2,2 | 2′ „ 60 | 0,69 | 0,57 | 2,0 |
| 0,67 | 1,1 | 0,56 | 0,09 | 12,2 | 2′ „ 60 | 0,67 | 1,1 | 12,2 |

$d_1, v_1$ = Dehnung und Fließgeschwindigkeit vor der Verfestigung.
$d_2, v_2$ = Dehnung und Fließgeschwindigkeit nach der Verfestigung.
$\frac{v_1}{v_2}$ = Maß der Verfestigung.
$d_3, v_3$ = Dehnung und Fließgeschwindigkeit nach der Erholung.
$\frac{v_3}{v_2}$ = Maß der Erholung.

Tabelle 3 soll eine ungefähre Orientierung über den Einfluß von Erholungszeit und Erholungstemperatur geben, deren genaueres Studium in einer Arbeit von O. Haase und E. Schmid durchgeführt worden ist[1]). Bei normaler Temperatur erfolgt die Erholung erst im Verlauf mehrerer Stunden, während bei 60° C bereits 2 Minuten genügen.

Wir müssen nun auf die Frage eingehen, wie sich die oben gefundene Erholungserscheinung zu den bekannten Entfestigungsarten polykristallinen Materials verhält. Hier erfolgt die Entfestigung entweder durch „Erweichung“[2]) bei gleichbleibendem Gefüge oder durch Erneuerung des Gefüges („Rekristallisation“). Es hat sich gezeigt, daß auch beim Einzelkristall diese beiden Entfestigungsarten vorhanden sind, und die bisher beschriebene Erscheinung der Erweichung entspricht[3]).

Die Rekristallisation von Sn-Einkristallen ist in Abschnitt IV ausführlich erörtert. Sie geht im wesentlichen so vor sich, daß von einem Punkt des beanspruchten Kristalls ein neues Korn ausgeht und diesen allmählich aufzehrt. Diese Rekristallisation tritt nur bei viel stärkeren Vorreckungen und viel höheren Temperaturen ein als die, die wir bei der

[1]) Vgl. auch O. Haase, l. c.

[2]) Vgl. z. B. G. Sachs, Grundbegriffe der mechanischen Technologie der Metalle, Leipzig 1925.

[3]) Man kann allerdings nicht umgekehrt sagen, daß jede „Erweichung“ eine Kristallerholung in dem von uns verwendeten Sinne ist, da beim Polykristall auch andere Erscheinungen zur Entfestigung führen könnten, z. B. Ausgleich der von Heyn studierten inneren Spannungen (Int. ZS. f. Metallogr. 1, 16, 1911).

Erholung angewendet haben. Auch in ihrer entfestigenden Wirkung ist sie von der Erholung unterschieden, indem sie auf einen Schlag die Ausgangsfestigkeit herstellt, wogegen bei der Erholung die Festigkeit des Kristalls kontinuierlich abnimmt. In besonderen Versuchen wurde an einzelnen Kristallen auch noch durch Beobachtung der Gleitlinien kontrolliert, daß sich das Gitter während der Erholung nicht umgestellt hatte.

Um sicher zu sein, daß auch die stärkere Beanspruchung an den Einspannstellen keine lokale Rekristallisation zur Folge hat, wurden die beiden Fassungen innen mit Schmirgelpapier ausgekleidet, so daß der Kristall bei der Einspannung nur sehr wenig geklemmt werden mußte. Eine Anätzung der fraglichen Stellen führte stets zu negativen Resultaten. Ein weiterer Kontrollversuch wurde so ausgeführt, daß die Erwärmung durch elektrischen Strom erfolgte, so daß die Einspannstellen kalt blieben. Die Erholungstemperatur wurde in diesen Fällen durch die Wärmedehnung geschätzt.

Wir können also schließen, daß die Erholungserscheinung am Einkristall ohne Drehung des Gitters erfolgt und somit das Seitenstück zu der inneren Verfestigung bildet. In beiden Fällen sind die inneren Veränderungen so fein, daß sie sich mit kristallographischen und röntgenometrischen Mitteln nicht nachweisen lassen.

## III. Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit und Temperatur auf die Verfestigung.

Aus der Tatsache, daß verfestigte Kristalle sich durch „Erholung" wieder entfestigen können, geht bereits hervor, daß die Zeit, in der die Dehnung vor sich geht, und die Temperatur, bei der sie erfolgt, von Einfluß auf die Verfestigung sind. In der Folge werden einige diesbezügliche Erscheinungen beschrieben. Da sich jedoch eine quantitative Erklärung derselben auf Grund der eben beschriebenen Erholungserscheinungen bisher nicht geben ließ, soll der Zusammenhang mit denselben vorläufig unerörtert bleiben.

Die Dehnung von Sn-Kristallen geht in der Regel derart vor sich, daß sich eine oder mehrere lokale Flachschnürungen ausbilden, die sich dann über den ganzen Kristall ausbreiten. Dehnt man nun einen Sn-Kristall sehr langsam ($\sim$ 0,3 Proz. in der Minute), wie dies in dem obenerwähnten Dehnungsapparat möglich ist[1]), so gelingt es nicht, den ganzen Kristall zum flachen Bande einzuschnüren. Es bildet sich zwar auch

[1]) Die Drehung der Schraube erfolgt durch einen Motor.

diesmal eine örtliche Flachdehnung, jedoch erreicht diese nur eine Länge von wenigen Millimetern und reißt dann durch. Die Erklärung liegt offenbar darin, daß die Verfestigung der gedehnten Stelle infolge der Langsamkeit der Reckung zu gering ist, um die Spannung, die zur Erweiterung der Flachschnürung nötig ist, auszuhalten [1]). Dieses Verhalten des langsam gereckten Sn-Kristalls ist derart typisch, daß wir bei über 20 Versuchen, die zu anderem Zwecke in gleicher Weise ausgeführt wurden, auch nicht eine Ausnahme gefunden haben.

Als Gegenstück hierzu treten bei sehr rascher Dehnung Erscheinungen auf, die auf eine sehr starke Verfestigung zurückzuführen sind.

Reißt man einen Sn-Kristall mit einem Ruck entzwei, so erhält man Bruchstücke, die verhältnismäßig wenig (50 bis 100 Proz.) gedehnt sind. Diese Stücke sind von eigenartigem Aussehen, sie sind knotig und zeigen keine Flachdehnung. Die Bruchstelle ist schneidenartig zugespitzt.

Bei Untersuchung der Bruchstücke im Dehnungsversuch erweisen sie sich als beträchtlich verfestigt. Die Streckgrenze beträgt etwa das Vierfache des Ausgangswertes (vgl. Tabelle 4). Die Brüchstücke reißen nach kaum merklicher Dehnung durch.

Tabelle 4.
Verfestigung von Sn-Kristallen durch schnelles Reißen.

| Vor dem Reißen | | Nach dem Reißen | |
|---|---|---|---|
| Streckgrenze in g/mm² | Dehnung in Proz. | Streckgrenze in g/mm² | Dehnung in Proz. |
| 340 | 350 | 1100 | — |
| 307 | 400 | 1610 | — |
| 252 | 430 | 785 | 5 |

Wir fassen diese Erscheinung folgendermaßen auf: Die erhöhte Formänderungsgeschwindigkeit bedingt eine höhere Spannung. Infolge dieser wird der Gleitwiderstand an mehreren Flächenscharen überwunden, so daß die normale Bandbildung ausbleibt. Die einander durchkreuzenden Gleitungen steigern die Veränderungen im Innern des Kristalls, welche die Verfestigung bedingen. Diese erreicht schnell einen hohen Wert, von dem ab sie nur langsamer als proportional zur Querschnittsabnahme zunimmt. Damit ist die Bedingung zur Entstehung einer Einschnürung, die zum Bruch führt, gegeben [2]).

[1]) Auffällig ist, daß so langsam gedehnte Sn-Kristalle immer außerordentlich derbe Gleitschichten aufweisen.

[2]) P. Ludwik, Elemente der technologischen Mechanik, Berlin 1909.

Dieselbe Erscheinung, die beim ruckartigen Reißen eintritt, stellt sich auch beim Dehnungsversuch in flüssiger Luft ein, welcher ebenfalls nur unregelmäßige Dehnung von wenigen Prozenten ergibt. Die Reißstücke zeigen sich im darauf folgenden Dehnungsversuch bei normaler Temperatur erheblich verfestigt. Ihre Streckgrenze ist auf das Zwei- bis Vierfache gestiegen, die Dehnung beträgt höchstens 30 Proz. (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.

Verfestigung von Sn-Kristallen durch Dehnung bei tiefer Temperatur.

| Vor dem Dehnen bei $t = -185°$ C | | Nach dem Dehnen bei $t = -185°$ C | |
|---|---|---|---|
| Streckgrenze in g/mm² | Dehnung in Proz. | Streckgrenze in g/mm² | Dehnung in Proz. |
| 343 | 430 | 956 | 15 |
| | | 1780 | — |
| 520 | 400 | 1210 | — |
| 575 | 253 | 1140 | 30 |
| 624 | 342 | 970 | — |
| 342 | 333 | 960 | — |
| | | 900 | — |

Durch Abkühlung wird also die zu einer bestimmten Formänderung gehörige Verfestigung gesteigert. Die Abnahme des Formänderungsvermögens, die sich sowohl beim Reißen in flüssiger Luft als auch beim

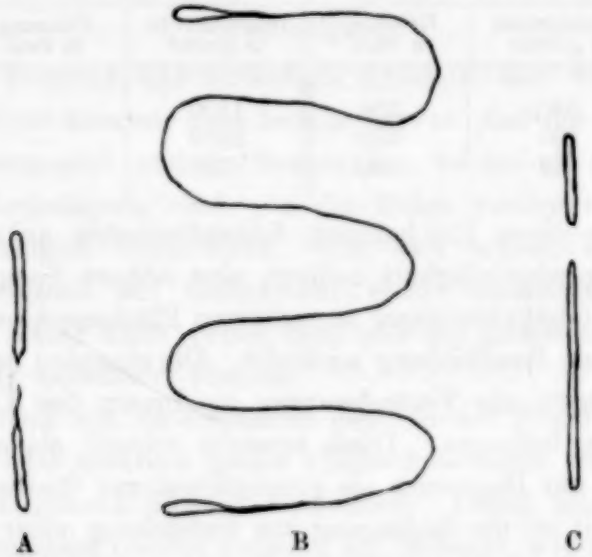



Fig. 11. Einfluß der Dehnungsgeschwindigkeit auf die Dehnung von Sn-Kristallen. Gleich lange Ausgangsstücke desselben Kristalls wurden sehr langsam (0,3 Proz. pro Minute) (*A*), mit mittlerer Geschwindigkeit (300 Proz. pro Minute) (*B*) und ruckartig (*C*) gedehnt. Die Gesamtdehnung beträgt bei (*A*) 40 Proz., bei (*B*) 600 Proz. und bei (*C*) 70 Proz. (Die Figur ist die Nachzeichnung einer Photographie.)

nachfolgenden normalen Dehnungsversuch äußert, dürfte auch hier auf den schnellen Verfestigungsanstieg zurückzuführen sein. (Der Effekt tritt erst bei der Temperatur der flüssigen Luft ein, bei $-80^{0}$ C noch nicht.)

In Fig. 11 ist ein schematischer Überblick über Dehnungsversuche von Sn-Kristallen mit verschiedenen Geschwindigkeiten gegeben [1]). Jeweils gleich lange Stücke desselben Kristalls wurden gedehnt, und zwar mit $\sim$ 0,3 Proz. pro Minute (*A*), $\sim$ 300 Proz. pro Minnte (*B*) Geschwindigkeit und ruckartig (*C*). Die Gesamtdehnung im Falle der kleinen Geschwindigkeit (Stück *A*) betrug 40 Proz., Stück *B* zeigte Dehnung um 600 Proz. und Stück *C* um 70 Proz.

## IV. Rekristallisation von Einkristallen.

Die in Abschnitt II betrachtete Art der Entfestigung, die wir als „Erholung" bezeichnet haben, ist nicht die normale Entfestigung, wie sie bei technischen Metallen durch Ausglühen herbeigeführt wird. Bei diesem Ausglühen ist die Erneuerung des Kristallgefüges, die man Rekristallisation nennt, das Wesentliche.

Diese Rekristallisation ist an Polykristallen bereits Gegenstand ausführlicher Untersuchungen der Metallographen gewesen. Dagegen weiß man über die Rekristallisation an Metall-Einkristallen noch sehr wenig [2]). Nur über Steinsalz liegen neuestens Beobachtungen von R. Gross [3]) vor.

Unsere Versuche beziehen sich auf Sn-Kristalle. Die meisten Versuche wurden an bandförmigen Kristallen ausgeführt, deren „Hauptdehnung" beendet war. Es waren dies also gleichmäßig gedehnte Körper, die durch Gleiten einer Ebenenschar entstanden waren. Die Dehnung erfolgte bei gewöhnlicher Temperatur im Schopperschen Dehnungsapparat bei einer Geschwindigkeit von etwa 100 Proz. in 3 Minuten.

Schon bei der Dehnung zerfielen die Sn-Kristalle scharf in zwei Gruppen. Die eine gab etwa 500 Proz. Dehnung, die andere 800 bis 1000 Proz. Die entstehenden Bänder hatten ganz verschiedenes Aussehen; die auf etwa 500 Proz. gedehnten hatten Gleitlinien, und zwar derbe, häufig zerfranste, wie man sie in Fig. 12 sieht. In der anderen Gruppe hatten die Bänder eine völlig glatte Oberfläche.

[1]) Die Figur stellt die Nachzeichnung einer photographischen Aufnahme dar.

[2]) Vgl. jedoch M. v. Schwarz, Int. ZS. f. Metallogr. **7**, 124, 1915; C. A. Edwards und L. B. Pfeil, Journ. Iron a. Steel Inst. **59**, 129, 1924; H. C. H. Carpenter und C. F. Elam, Proc. Roy. Soc. **107**, 171, 1925.

[3]) R. Gross, ZS. f. Metallkde. **16**, 344, 1924.

Leider wissen wir nicht, unter welcher Bedingung gleitlinientragende bzw. gleitlinienlose Bänder entstehen. Die röntgenographische Bestimmung der Gleitrichtung führte zu keinem Anhaltspunkt [1]). Die in gleit-

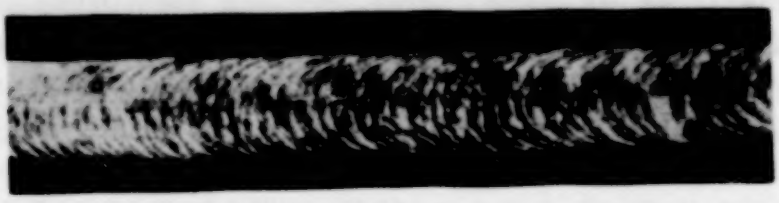


Fig. 12. Bandförmig gedehnter Sn-Kristall mit derben Gleitlinien. $V = 13$. Dehnung um 400 Proz.

linienlosen Bändern gefundenen Gleitrichtungen und Gleitflächen kommen alle auch in gleitlinientragenden Bändern vor [2]) (vgl. Tabelle 6).

Tabelle 6.
Gleitelemente von Sn-Kristallen bei gewöhnlicher Temperatur.

| Gleitlinientragende Sn-Bänder | | Gleitlinienlose Sn-Bänder | |
|---|---|---|---|
| Gleitfläche | Gleitrichtung | Gleitfläche | Gleitrichtung |
| (100) | [011] | (100) | [011] |
| (100) | [001] | (100) | [011] |
| (110) | [001] | (110) | [001] |
| (110) | [001] | | |
| (110) | [001] | | |

In bezug auf die Rekristallisationsfähigkeit verhalten sich die beiden Arten von Bändern sehr verschieden. Die gleitlinientragenden rekristallisieren bei etwa 150° C zu einem neuen Korn, die gleitlinienlosen rekristallisieren dagegen nur knapp unter dem Schmelzpunkt unter unregelmäßigem Zerfall.

## A. Rekristallisation gleitlinientragender Kristallbänder.

1. Entfestigung durch Rekristallisation. Das auffallendste Merkmal der Rekristallisation ist der große Abfall der Festigkeit nach der Erhitzung.

Ein nicht erhitztes Band gibt im technischen Festigkeitsprüfer bei einer Elastizitätsgrenze von etwa 2000 g/mm² eine kurze (1 bis 2 mm

[1]) H. Mark und M. Polanyi, ZS. f. Phys. **18**, 75, 1923.

[2]) Es ist bereits erwähnt worden, daß bei extrem langsamer Dehnung stets sehr derbe Gleitlinien auftreten. In ähnlichem Sinne wirkt auch eine Erhöhung der Recktemperatur. Die von H. C. Burger (Physica **2**, 56, 1922) beschriebenen Sn-Kristalle scheinen mit unseren gleitlinientragenden identisch zu sein.

lange) Nachdehnung, welche alsbald durchreißt. Nach Erhitzung auf etwa 140° während weniger Minuten findet man, daß das Band nun wieder sehr (bis auf das Achtfache) dehnbar geworden ist, wobei die Elastizitätsgrenze sehr gesunken ist. Sie liegt nun wieder in derselben Größenordnung wie im unbeanspruchten Ausgangskristall. (Vgl. Tabelle 7, welche in der ersten Spalte die Streckgrenze des Bandes vor, in der zweiten nach dem Erhitzen enthält. Die Entfestigung ist eine 4- bis 15fache.)

Tabelle 7. Entfestigung durch Rekristallisation.

| Streckgrenze in g/mm² | |
|---|---|
| vor dem Erhitzen | nach dem Erhitzen |
| 1700 | 156 |
| 1480 | 98 |
| 1630 | 443 |
| 2050 | 137 |
| 3740 | 260 |

Bezeichnend für diese Art von Entfestigung ist es, daß sie nicht allmählich, sondern ganz plötzlich und in voller Stärke auftritt. Es gelingt nicht, durch kürzeres Erhitzen oder durch Wahl tieferer Temperatur eine stetige Abnahme der Streckgrenze zu erreichen. Diese hat entweder noch den hohen Anfangswert, oder sie ist auf den Wert des unbeanspruchten Kristalls gesunken. Von der im zweiten Abschnitt besprochenen abstufbaren Entfestigung (Erholung) ist diese Entfestigungsart also völlig verschieden. In der Folge zeigte es sich, daß diese plötzliche Entfestigung im Gegensatz zur Erholung mit einer völligen Umstellung des Gitters verknüpft ist, indem das Band von einem einheitlichen neuen Kristall durchwachsen wird. Es handelt sich also um Entfestigung durch Rekristallisation.

Tabelle 8. Bestimmung der Rekristallisationstemperatur.

| Temperatur °C | Erhitzungsdauer | | Temperatur °C | Erhitzungsdauer | |
|---|---|---|---|---|---|
| 100 | 8h 30′ | nicht entfestigt | 145 | 5′ | entfestigt |
| 120 | 5′ | „ „ | 150 | 5′ | „ |
| 135 | 5′ | „ „ | 160 | 5′ | „ |
| 140 | 5′ | entfestigt | | | |

Tabelle 8 enthält die Temperaturbedingungen, unter welchen diese Entfestigung auftritt. Während bei 100° nach $8^1/_2$ stündigem Erhitzen das Band noch nicht entfestigt ist, genügten 5′ bei einer über 140° liegenden Temperatur, um 3 bis 4 cm lange Bandstücke zu entfestigen.

Für 140° wurde auch noch die minimale Zeit bestimmt, die sich als zwischen 30″ und 60″ liegend ergab. Durch Erhitzen unbeanspruchter Ausgangsdrähte eine Entfestigung derselben zu erreichen, ist nicht gelungen.

2. Form der neu entstehenden Bänder. Die Weiterdehnung eines entfestigten Bandes erfolgt in der großen Mehrzahl der Fälle derart, daß die Bandbreite erhalten bleibt und nur die Dicke sehr erheblich abnimmt. Das Band wird noch flacher. Fig. 13 und 14 zeigen eine

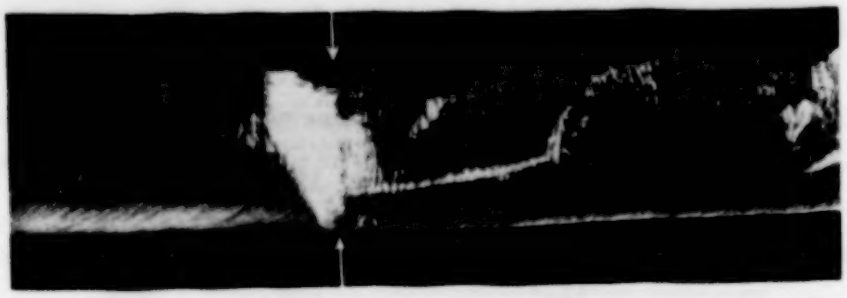


Fig. 13. Entfestigtes, gedehntes Sn-Band, im Blick senkrecht zur Bandfläche. $V = 12$. Die Weiterdehnung führte zu einer weiteren Abflachung des Bandes; die Abbruchstelle ist durch Pfeile bezeichnet.

Fig. 14. Dasselbe Sn-Band in Richtung der Bandebene gesehen. $V = 12$.

solche bandförmige Weiterdehnung im Blick senkrecht auf das Band und in Richtung desselben. Die Abbruchstelle ist durch einen Pfeil gekennzeichnet. Eine Reihe von Messungen (Tabelle 9) zeigt, daß die Breite des neuen Bandes zumeist bis auf wenige Prozent mit der des alten übereinstimmt.

Tabelle 9. Bandförmige Weiterdehnung entfestigter Sn-Bänder.

| Breite (in Mikrometerpartes) | | Änderung in Proz. | Breite (in Mikrometerpartes) | | Änderung in Proz. |
|---|---|---|---|---|---|
| d. urspr. Bandes | d. neuen Bandes | | d. urspr. Bandes | d. neuen Bandes | |
| 395 | 325 | − 17,7 | 446 | 421 | − 5,6 |
| 388 | 299 | − 22,9 | 389 | 394 | + 1,3 |
| 376 | 375 | − 0,3 | 445 | 414 | − 7,0 |
| 402 | 407 | + 1,2 | 400 | 389 | − 2,8 |
| 410 | 422 | + 2,9 | 400 | 374 | − 6,0 |
| 410 | 415 | + 0,7 | 446 | 447 | + 0,2 |
| 449 | 406 | − 9,6 | 442 | 422 | − 4,5 |
| 458 | 427 | − 6,8 | 406 | 407 | + 0,2 |
| 412 | 410 | − 0,5 | 431 | 424 | − 1,6 |

Eine zweite Art der Weiterdehnung entfestigter Bänder, die anscheinend eine Gesetzmäßigkeit erkennen läßt, ist in der äußeren Form analog wie die spießförmige Nachdehnung, welche an Zinkbändern beobachtet wird[1]). Das Band verschmälert sich, und es bildet sich ein neues Band senkrecht zum alten stehend, welches die ursprüngliche Banddicke als Bandbreite hat.

Außer diesen beiden Arten der Weiterdehnung gibt es in einzelnen Fällen auch noch andere, bei welchen das neu entstehende Band jedoch nicht in so einfacher Weise zum alten orientiert ist.

Über die Häufigkeit der verschiedenen Arten der Weiterdehnung entfestigter Bänder geben die folgenden Zahlen Aufschluß. Unter 35 entfestigten Bändern zeigten 19 bandförmige, 5 spießförmige Weiterdehnung, während in den übrigen 11 Fällen die Weiterdehnung atypisch erfolgte.

3. Gitterumstellung. Der Nachweis, daß die Entfestigung von Sn-Bändern durch Entstehung eines neuen Kristalls, also durch Re-

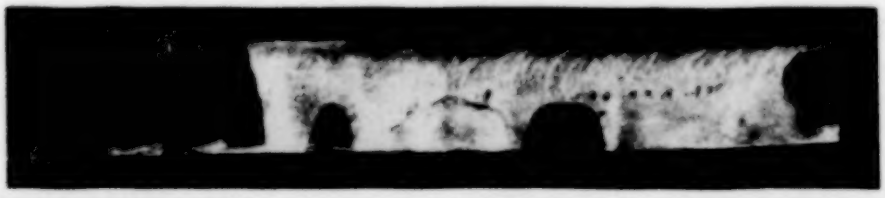


Fig. 15. Zur Hälfte erhitztes, geätztes Sn-Band. $V = 11$. Blick senkrecht zur Bandfläche. An der Grenze des erhitzten (rechten) Teiles tritt eine Korngrenze auf. Zwei Lappen des ursprünglichen Kristalls sind im erhitzten Teile noch erhalten geblieben.

kristallisation erfolgt, wurde auf zweierlei Weise geführt: metallographisch und röntgenographisch.

Ein Kristallband wurde zur Hälfte in Öl von 140° C getaucht und die herausragende Hälfte durch einen Luftstrom gekühlt. Nach 3 Minuten konnte am Kristall durch Anätzen mit der Czochralskischen Lösung[2]) ($KClO_3$ in HCl) eine Korngrenze nachgewiesen werden an der Stelle, wo der erhitzte Teil an den gekühlten angrenzte.

Fig. 15 und Fig. 22 zeigen das Bild so behandelter Probestücke. An der mit einem Pfeil bezeichneten Stelle ist das Band von einer Korngrenze durchquert, die der Lage des Temperatursprunges entspricht. Die Dehnung des Präparates beweist, daß die in Oel getauchte Hälfte

[1]) H. Mark, M. Polanyi und E. Schmid, l. c.
[2]) J. Czochralski, Int. ZS. f. Metallogr. 8, 1, 1916.

entfestigt ist. Es dehnt sich nur der im erhitzten Teile neu entstandene Kristall; die Dehnung endigt scharf an der Korngrenze.

Der röntgenographische Nachweis der Rekristallisation geschah dadurch, daß vor und nach der Erhitzung ein Drehdiagramm eines Bandes aufgenommen wurde. Der Kristall wurde hierzu um die Gleitrichtung

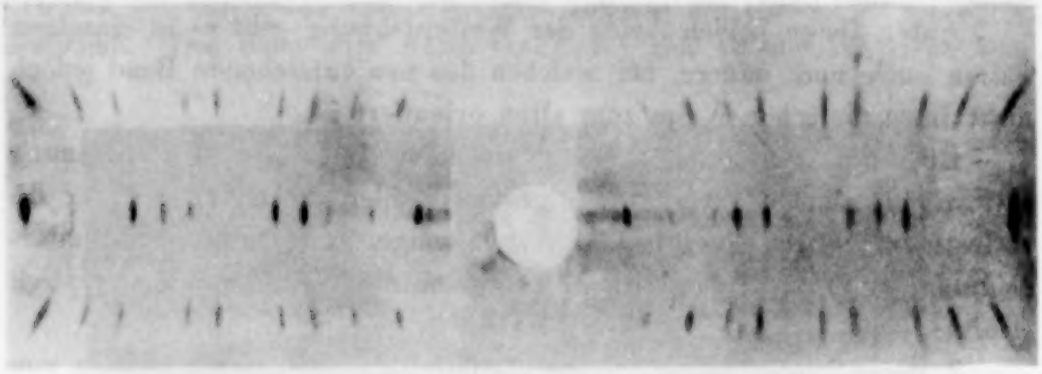


Fig. 16. Drehdiagramm eines gedehnten Sn-Kristalls. Um die Gleitrichtung gedreht. [001] parallel zur Drehungsachse.

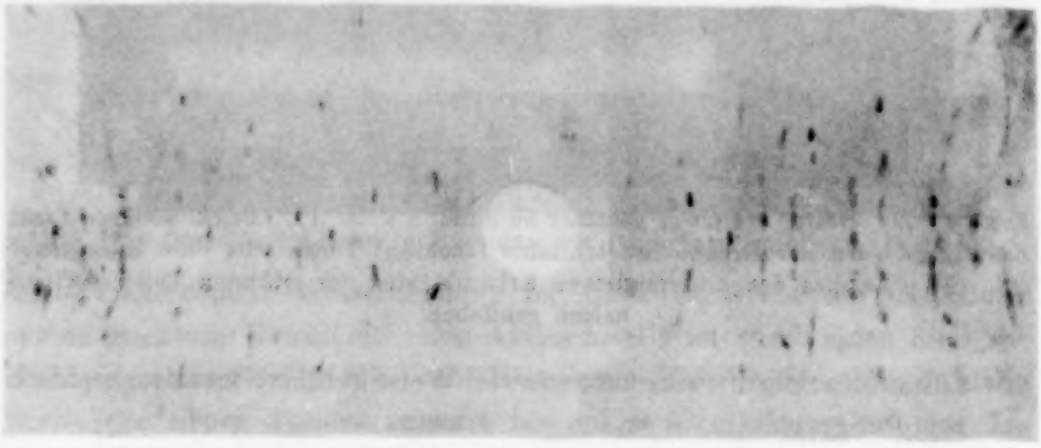


Fig. 17. Drehdiagramm desselben Kristalls nach der Erhitzung. (5 Min. auf 160° C.) Die Drehung erfolgte um dieselbe Richtung wie vorhin. Das völlig veränderte Diagramm zeigt, daß nun nicht mehr eine kristallographisch niedrig indizierte Richtung parallel zur Drehungsachse liegt.

gedreht [1]), welche Richtung ja auch nach dem Erhitzen noch als Drehungsachse einstellbar bleibt.

Zwei so erhaltene Röntgenogramme zeigen Fig. 16 und 17. Während vor der Erhitzung ein deutliches Schichtliniendiagramm ernalten wurde (als Gleitrichtung trat die tetragonale Achse auf), liegen im Röntgenbild des erhitzen Bandes die Interferenzen völlig anders. Die

[1]) H. Mark und M. Polanyi, l. c.

ursprünglich von der tetragonalen Achse eingenommene Richtung wird also jetzt von einer völlig anderen (kristallographisch nicht mehr einfach indizierten) Richtung eingenommen. Das Kristallgitter liegt anders im Bande als vorhin, d. h. das Band ist rekristallisiert. Durch nachheriges Dehnen wurde festgestellt, daß Entfestigung vorhanden war. Die Gitterumstellung unterscheidet die in diesem Kapitel beschriebene Art der Entfestigung grundsätzlich von der Kristallerholung. Sie kennzeichnet sie als Rekristallisation.

4. Wo erfolgt die Keimbildung des neuen Kornes? In der Frage nach dem Orte der Keimbildung des neuen Kristalls wird man wohl vermuten müssen, daß der Zusammensturz des alten Gitters zuerst an den Stellen größten inneren Spannungsgehaltes erfolgen wird. In Fig. 15 sehen wir denn auch, daß an der Schnittstelle des Bandes, als der am stärksten beanspruchten, sich mehrere neue Körner gebildet hatten, von denen eines bis an die Grenze der erhitzten Zone reichte. Daß tatsächlich das Wachsen des neuen Kristalls von der Schnittstelle aus erfolgt, konnte auf die Weise gezeigt werden, daß längere Stücke kurze Zeit erhitzt wurden. Sie zeigten sich dann an den beiden Enden entfestigt, während das Mittelstück unverändert geblieben war.

Ein aus einem ungedehnten Ausgangskristall und anschließenden Bande bestehendes Stück hat an der Stoßstelle elastisch stark deformierte Gitterteile. Erhitzt man ein solches Stück unter gleichzeitiger Kühlung der Bandschnittstelle, so findet man, daß hier die Rekristallisation von der Stoßstelle ausgeht und der neue Kristall in das Band hineinwächst. Fig. 18 zeigt ein solches aus Ausgangskristall und Band bestehendes Stück mit deutlicher Korngrenze an der Stoßstelle.

Bei der Dehnung von Kristallen bleiben häufig kurze, ungedehnte Stellen zurück, „Knotenstellen", welche sehr nahe befindliche Stoßstellen darstellen. Sie wirken ebenfalls als Keimbildungsstellen. Um den Versuch anzustellen, muß man das eine, zu erhitzende, Ende des knotigen Bandes ablösen, um die Keimbildung dort zu verhindern [1]). Fig. 19 zeigt ein Band mit Knoten nach Erhitzung und Ätzung. Man sieht ein neues, vom Knoten nach beiden Seiten ins Band gewachsenes Korn. Die Keimbildung erfolgt hiermit nicht an der am weitesten gereckten, sondern an der am stärksten verkrümmten Stelle des Kristalls. Bemerkenswert ist

[1]) Beim Versuch mit dem aus dem Ausgangskristall und Band bestehenden Stück stört die Schnittstelle am Ausgangskristall nicht. Es bilden sich zwar auch dort einzelne kleine, neue Körner, doch wächst keines in den ungedehnten Kristall hinein.

insbesondere, daß das Keimbildungsvermögen des gekrümmten Kristallteiles, der zwischen Band und Ausgangskristall liegt, höher ist als das des Bandes. Da das Band aus dem gekrümmten Teile hervorgegangen ist, so besagt das, daß bei Zurückbiegung der Gleitschichten eine Herabsetzung der Rekristallisationsfähigkeit eintritt. Ähnliches fand Czochralski bei Al, der in gewissen Fällen das durch Torsion eines Al-Kristalls bewirkte Rekristallisationsvermögen durch Rückdrehung wieder aufheben konnte [1]).

5. Paralleles Wachsen des neuen Kristalls. Daß das Gitter eines wachsenden neuen Kornes unbekümmert um die Gitterlage des

Fig. 18. Sn-Kristall aus Ausgangsdraht und Band bestehend; erhitzt und geätzt. $V = 12$. Von der Stoßstelle aus ist ein neuer Kristall in das Band gewachsen (Blick in Richtung der Bandfläche).

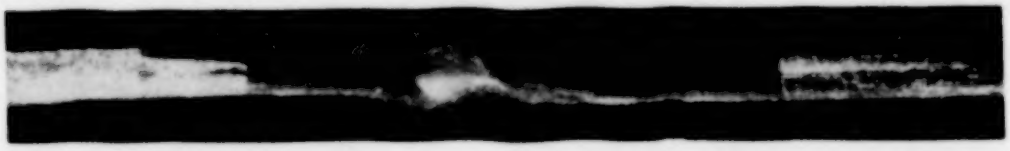


Fig. 19. Sn-Band mit Knoten nach Erhitzung und Ätzung. $V = 12$. Vom Knoten ausgehend wächst nach beiden Seiten der neue Kristall.

alten Kristalls parallel zu sich selbst weiterwächst, zeigt folgender Versuch:

Zwei Stücke durch Dehnung aus demselben Kristall erzeugte Bänder wurden erhitzt, wobei in beiden Fällen sich eine Schnittstelle außerhalb des Ölbades befand. Das eine der Bänder war vor dem Erhitzen um 180° tordiert worden (vgl. den Umriß von Fig. 20). Nach dem Erhitzen wurde nun auch das zweite Band tordiert und beide Stücke wurden sodann gedehnt. Fig. 20 und 21 zeigen die entstehenden weitergedehnten Bänder. Entsprechend der nach der Erhitzung erfolgten Tordierung zeigt Fig. 20 ein bandförmig weitergedehntes, tordiertes Band. Die Krümmung der neuen (fast quer verlaufenden) Gleitlinien ist gleichgerichtet wie die der alten, welche deutlich als elliptische Streifung erkennbar sind. In der schematischen Nachzeichnung tritt dies noch deutlicher hervor.

[1]) Czochralski, ZS. f. Metallkunde **17**, 1, 1925.

Das vor der Erhitzung tordierte Band zeigt jedoch nach erfolgter Dehnung völlig anderes Aussehen (Fig. 21). Während auf der einen Seite der tordierten Stelle die neuen Gleitlinien in demselben Sinne verlaufen wie die alten, verlaufen sie auf der anderen Seite im entgegengesetzten. An der tordierten Stelle selbst hat sich das Band zum Faden verschmälert. Die Nachzeichnung hebt die neuen Gleitlinien deutlicher hervor. Man ersieht aus der Figur, daß sie durch Gleitung längs einer

Fig. 20a. Entfestigtes Sn-Band nach der Erhitzung um 180° tordiert und gedehnt. $V = 9$. Die neuen Gleitlinien verlaufen zu beiden Seiten der tordierten Stelle in demselben Sinne wie die alten. Die schematische Nachzeichnung hebt dies deutlicher hervor.

Fig. 20b. Schematische Nachzeichnung.

Fig. 21a. Sn-Band zuerst um 180° tordiert, entfestigt und gedehnt. $V = 9$. Die neuen Gleitlinien verlaufen auf der einen (linken) Seite im Sinne, auf der anderen entgegengesetzt zu den alten Gleitellipsen. An der tordierten Stelle hat sich der Kristall zum Faden gedehnt. Die Lage der neuen Gleitlinien zeigt, daß der neue Kristall unbekümmert um die Form des alten parallel durch diesen hindurchgewachsen ist.

Fig. 21b. Schematische Nachzeichnung.

durch das tordierte Stück hindurch parallel gebliebenen Fläche entstanden sind. Dadurch, daß die neue Gleitrichtung nahezu in der auf das ursprüngliche Band senkrechten Symmetrieebene liegt, hat sich zu beiden Seiten der tordierten Stelle das Band weiter verflacht. In der Mitte der tordierten Stelle hingegen fällt die Gleitrichtung mit der Querrichtung des Bandes zusammen. Dieses muß sich dort also verschmälern (oben als spießförmige Weiterdehnung bezeichnet). Aus diesem Versuch mit dem tordierten Bande ersehen wir also, daß der neue, im Wachsen begriffene

Kristall unbekümmert um die Lage des Gitters im alten und um dessen geometrische Form parallel zu sich selbst weiterwächst.

6. Wachstumsgeschwindigkeit des neuen Kornes. Um die Geschwindigkeit zu bestimmen, mit welcher das neue Korn durch den alten Kristall durchwächst, wurde in folgender Weise verfahren. 5 bis 6 cm lange, knotenfreie Bänder wurden mit einer Schnittstelle nach unten etwa 1 cm tief in das Ölbad getaucht, während gleichzeitig der herausragende Teil gekühlt wurde. Eines der an der Schnittstelle gebildeten neuen Körner wächst in den Kristall hinein. Durch Ätzen wird sodann die Lage der Korngrenze bestimmt (Fig. 22, vgl. auch Fig. 15). Hier

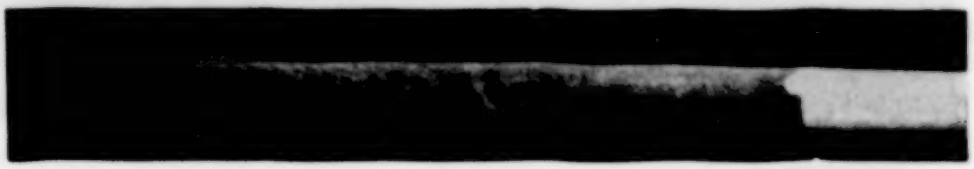


Fig. 22. Teilweise erhitztes, geätztes Sn-Band. $V = 6$. Die Korngrenze tritt an der Grenzstelle zwischen erhitztem und nichterhitztem Kristall auf (vgl. auch Fig. 15).

auf wird das Band kurze Zeit fast vollständig in das Ölbad getaucht und sodann das Wandern der Korngrenze im Ätzbilde verfolgt. Dieser Versuch wurde so lange fortgesetzt, bis der ganze ursprüngliche Kristall aufgezehrt oder das Korn nicht mehr zum Weiterwachsen zu bringen war.

Tabelle 10 enthält einige auf diese Weise erhaltene Wachstumsgeschwindigkeiten. In der ersten Spalte ist die Temperatur der Re-

Tabelle 10. Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit.

| Temp. | Wachstumsgeschwindigkeit in mm/sec | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 160° | 0,46 | 0,32 | 0,15 | 0,1 | 0,1 |
| 160 | 2,7 | 1,7 | 1,1 | 0,13 | — |
| 220 | 3,2 | — | — | — | — |
| | 2,1 | — | — | — | — |
| 220 | 1,7 | 0,76 | 0,71 | — | — |

kristallisation enthalten. Die weiteren Spalten geben die Geschwindigkeiten des Durchwachsens in mm/sec, wie sie in aufeinanderfolgenden Versuchen erhalten wurden. Die Zahlen zeigen, daß die Geschwindigkeit um so mehr abnimmt, je weiter der neue Kristall bereits in den alten hineingewachsen ist. Dies dürfte wohl durch zunehmende Erholung des

gedehnten Kristalls bedingt sein. In dem einen Falle der Rekristallisation bei 220° waren zwei Kristalle gleichzeitig in das Band hineingewachsen.

Zu ähnlichen Werten für die Rekristallisationsgeschwindigkeit führten auch Versuche, bei denen das Band seiner ganzen Länge nach kurze Zeit erhitzt wurde. Es wachsen dann (wie bereits erwähnt) von den beiden Schnittstellen neue Kristalle gegen die Mitte zu. Aus der Länge der Strecke, in welcher Weiterdehnung des Bandes eintritt, und aus der Erhitzungsdauer findet man die Wachstumsgeschwindigkeit der neuen Kristalle. Daß sich hierbei dieselben Werte ergeben wie bei den obigen Versuchen, zeigt, daß die Keimbildung der neuen Kristalle sehr rasch erfolgt.

### B. Rekristallisation gleitlinienloser Zinnbänder.

Ein wesentlich anderes Verhalten als die gleitlinientragenden Zinnbänder zeigen gleitlinienlose. Bei Temperaturen unter 200° sind sie, wie in über 20 Versuchen nachgewiesen wurde, nicht zur Rekristallisation zu bringen. Es entstehen zwar auch an den Schnittstellen, genau wie bei der Erhitzung gleitlinientragender Bänder, mehrere kleine Körner. Doch wächst nicht wie dort eines dieser Körner in das Band hinein. Eine röntgenographische Kontrolle zeigt durch die Identität von Drehdiagrammen eines gleitlinienlosen Bandes vor und nach der Erhitzung (10 Min. auf 210°), daß die ursprüngliche Gitterlage erhalten geblieben ist. Erhitzt man solche Bänder noch höher (zwischen 220° und dem Schmelzpunkt), so erhält man schließlich doch Kornzerfall. Als Keimbildungsstellen wirken nun aber nicht nur die Schnittenden, sondern auch kleine, lokale Unregelmäßigkeiten am Bande, wie spurenweises Auftreten der Gleitlinien, Ansätze von Knoten usw. Man erhält demgemäß in der Regel mehrere neue Körner im Bande.

Es wurde bereits erwähnt, daß die gleitlinienlosen Bänder immer einen größeren Reckungsgrad (8- bis 10fache Dehnung) aufweisen als die gleitlinientragenden (4- bis 7fache Dehnung). Andererseits sahen wir wieder, daß die Rekristallisationsfähigkeit der gleitlinientragenden Bänder bei weitem überwiegt. Wir finden also am Einzelkristall die für den Polykritsall geltende Beziehung der Zunahme der Rekristallisationsfähigkeit mit dem Reckgrad nicht bestätigt, worauf ja auch bereits im vorigen Abschnitt bei der Betrachtung der Stoßstellen hingewiesen wurde. Weitere Beispiele hierfür geben die in den folgenden Kapiteln besprochenen Versuchsergebnisse.

### C. Das Verhalten rasch oder bei tiefer Temperatur gerissener Sn-Kristalle.

In Abschnitt III war die verfestigende Wirkung sehr rascher oder bei tiefer Temperatur vorgenommener Dehnung besprochen worden. Man erhält dabei Reißstücke, welche unregelmäßig gedehnt sind und Gesamtdehnungen von etwa 50 Proz. aufweisen. Diese verhalten sich nun auch langsamer Dehnung gegenüber als undehnbar. Erhitzt man solche verfestigte Kristalle auf 100°, so zeigen sie sich bereits nach drei Mi-

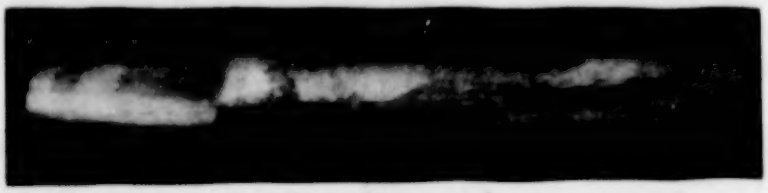


Fig. 23. Rasch gerissener Sn-Kristall. (3 Min. auf 100° C erhitzt.) An einzelnen Stellen ist deutlich Kornzerfall eingetreten. $V = 10$.

nuten Enthitzungsdauer entfestigt. Die neuerliche Dehnung erfolgt jedoch unregelmäßig zu verschiedenen Bandebenen. Die Ätzung lehrt, daß durch das Erhitzen einzelne 2 bis 3 mm große neue Kristalle entstanden sind (Fig. 23). Während also langsame Reckung um 900 Proz. gedehnte (gleitlinienlose) Kristalle erst knapp unter dem Schmelzpunkt rekristallisationsfähig macht, zerfallen rasch oder bei tiefer Temperatur gerissene Kristalle bereits bei 100° in einzelne Körner. Wesentlich für die Rekristallisationsfähigkeit erscheint demnach nicht der Reckgrad, sondern der Gehalt an innerer Spannungsenergie. Und dieser ist eben bei rasch gerissenen, verfestigten Kristallen ein viel größerer als bei langsam, schonungsvoll gedehnten.

### D. Rekristallisation gepreßter Sn-Kristalle.

Ungleich rascher als bei der Dehnung müssen die inneren Spannungen bei der Pressung von Kristallen ansteigen. Während sich dort der Translationsmechanismus ja nahezu ungestört entfalten kann, ist dies hier keineswegs der Fall. Man wird also bereits nach viel geringeren Deformationsgraden Rekristallisationsfähigkeit erwarten müssen. Versuche an Zinnkristallen bestätigen diese Vermutung. Preßt man einen solchen Kristall zwischen zwei Glasplatten und erhitzt ihn sodann drei Minuten auf 60°, so findet man deutlichen Kornzerfall, wobei — in Übereinstimmung mit den Erfahrungen am Polykristall — die Kornfeinheit mit der vorangegangenen Deformation zunimmt. Fig. 24 zeigt

einen gepreßten, rekristallisierten Kristall. Die Höhenabnahme bei der Pressung betrug 25 Proz.

Auch hier bleibt wieder die Annahme, daß nicht der Reckungsgrad, sondern der Grad der inneren Verspannung das für die Rekristallisationsfähigkeit Maßgebende sei, durchaus in Übereinstimmung mit der Erfahrung.

In Tabelle 11 seien zur Übersicht nochmals die Verhältnisse wiedergegeben, wie sie sich bei der Rekristallisation deformierter Zinnkristalle

Fig. 24. Gepreßter, rekristallisierter Sn-Kristall. $V = 9$. Stauchung: 25 Proz.; Erhitzung: 3 Min. auf 100°.

darbieten. In der letzten Zeile sind zum Vergleich auf den Zinnpolykristall bezügliche Zahlen nach dem Rekristallisationsdiagramm von Czochralski[1]) wiedergegeben.

Tabelle 11. Rekristallisation von Sn-Kristallen.

| | Reckgrad Proz. | Keine Rekristallisation. Erhitzung | Rekristallisation | |
|---|---|---|---|---|
| | | | Erhitzung | Korngröße |
| Bänder mit Gleitlinien . . | 400 | 3′ bei 130° | 3′ bei 130° | 20—30 mm |
| Bänder ohne Gleitlinien . | 700 | 10 „ 210 | 10 „ 220 | 4— 5 „ |
| Rasch oder bei tiefer Temperatur gerissene Kristalle . . . . . | ~80 | 3 „ 80 | 3 „ 100 | einzelne, 1—2 mm große Körner |
| Gepreßte Kristalle . . . . | 25 | 3 „ 40 | 3 „ 60 | 0,5—1 mm |
| Polykristall . . . . . | 25 | 40 | 60 | 0,2 mm |

An Hand der Zahlen der Tabelle sei nochmals hervorgehoben, daß für den Einzelkristall die Art der Kaltreckung sehr wesentlich die Rekristallisationsfähigkeit beeinflußt. Eine Dehnung um mehrere hundert Prozent hat noch eine viel geringere Lebhaftigkeit der Rekristallisation zur Folge wie eine Pressung um wenige Prozent.

Die für den Polykristall geltenden Zahlen zeigen, daß dort sehr geringe Reckungen bereits erhebliche Rekristallisationsfähigkeit zur Folge haben. Das im Polykristall eingebettete Korn wird eben meist in einer

[1]) Czochralski, Intern. ZS. f. Metallogr. 8, 1, 1916.

Weise deformiert, die seinem Dehnungsmechanismus nicht entspricht, und erleidet dabei wie der oben beschriebene gepreßte Kristall schon bei kleinen Formänderungen starke innere Verkrümmungen.

Der Zwang, dem das einzelne Korn unterworfen ist, greift an den Stellen an, wo es mit den Nachbarkristallen verwachsen ist. Hier an den Korngrenzen muß daher die Deformation die stärksten Krümmungen und Verspannungen zurücklassen. Daß sich dies bereits bei Probekörpern, die aus zwei Kristallen bestehen, sehr deutlich äußert, haben wir an anderer Stelle nachgewiesen [1]).

## Zusammenfassung.

1. Die zur Aufrechterhaltung der Dehnung von Einkristallen in der Gleitfläche nötige Schubspannung wächst mit zunehmender Verformung stark an. („Innere Verfestigung.“)

2. Diese innere Verfestigung stellt sich schon nach sehr geringen Reckungen (einige Promille) ein. (Prüfung durch Fließgeschwindigkeit.)

3. „Kristallerholung“ führt unter Erhaltung der Gitterlage zu einer Entfestigung verfestigter Kristalle. Für die Stärke dieser Entfestigung sind Dauer und Temperatur der Erholungspause maßgebend.

4. Zufolge der Kristallerholung sind Dauer und Versuchstemperatur auf die Verfestigung während des Reckvorganges von Kristallen von Einfluß. Der Sn-Kristall liefert ein besonders krasses Beispiel hierfür.

5. Die Rekristallisation kaltgereckter Sn-Kristalle wird beschrieben (gedehnter, schnellgerissener, gepreßter Kristall, gleitlinienlose Kristalle und solche mit Gleitlinien, Ort der Keimbildung, Wachstumsgeschwindigkeit neuer Körner). Für die Rekristallisationsfähigkeit von Kristallen ist nicht der Reckgrad, sondern der Gehalt an innerer Spannungsenergie maßgebend.

Für freundliche Unterstützung bei den röntgenographischen Untersuchungen sind wir Herrn H. Mark, bei den Verfestigungs- und Erholungsversuchen Herrn O. Haase zu bestem Danke verpflichtet.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut f. Faserstoffchemie.

---

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, ZS. f. techn. Phys. **5**, 580, 1924.

# Über die Depolarisation des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien.

Von **G. I. Pokrowski** in Moskau.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 21. April 1925.)

**In der folgenden Arbeit wird ein Zusammenhang zwischen der relativen Menge polarisierten Lichtes in den Strahlen, die durch einen optisch-inhomogenen Körper gegangen sind, der Schichtdicke, der Konzentration der lichtstreuenden Elemente und der Größe dieser Elemente festgestellt.**

Unserem Wissen nach wurde die Frage nach der Depolarisation des Lichtes beim Durchgang durch optisch-inhomogene Körper bis in die neueste Zeit kaum theoretisch betrachtet. Deshalb möchte ich hier den Beobachtungsergebnissen, die über diese Frage vorliegen, eine einfache theoretische Deutung geben.

In einer anderen Arbeit[1]) habe ich gezeigt, daß das Licht, welches sich durch einen optisch-inhomogenen Körper fortpflanzte, aus zwei Teilen besteht. Nämlich aus dem Lichte, das sich unverändert durch die Lücken zwischen streuenden und absorbierenden Elementen fortpflanzte, und dem Lichte, welches durch diese Elemente zerstreut wurde. Bezeichnen wir durch $J_d$ die gesamte Intensität des durch einen optisch-inhomogenen Körper gegangenen Lichtes, durch $J_d'$ die Intensität des Lichtes, welches die Lücken passierte, und durch $J_d''$ die Intensität des zerstreuten Lichtes, dann haben wir nach dem Gesagten folgendes:

$$J_d = J_d' + J_d''. \tag{1}$$

In der erwähnten Arbeit habe ich auch gezeigt, daß, wenn man die Intensität des einfallenden Lichtes gleich 1 nimmt, folgende Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden können:

$$J_d' = e^{-SL} \tag{2}$$

und

$$J_d'' = K\,(1 - e^{-SL})\,e^{-\beta L}. \tag{3}$$

Hier bedeuten $S$, $K$, $\beta$ Konstanten und $L$ die Dicke der lichtabsorbierenden Schicht. Ganz analog den Formeln (2) und (3) können noch folgende abgeleitet werden:

$$J_d' = e^{-S_1 C} \tag{4}$$

und

$$J_d'' = K_1\,(1 - e^{-S_1 C})\,e^{-\beta_1 C}, \tag{5}$$

[1]) ZS. f. Phys. **31**. 514, 1925.

wo $S_1$, $K_1$ und $\beta_1$ entsprechende Konstanten und $C$ die Konzentration der lichtstreuenden und absorbierenden Elemente bedeuten.

Aus den Formeln (1), (2) und (3) erhalten wir

$$J_d = e^{-SL} + K\,(1 - e^{-SL})\,e^{-\beta L} \tag{6}$$

und aus den Formeln (1), (4) und (5):

$$J_d = e^{-S_1 C} + K_1\,(1 - e^{-S_1 C})\,e^{-\beta_1 C}. \tag{7}$$

Betrachten wir jetzt den Fall, daß linear polarisiertes Licht sich durch einen optisch-inhomogenen Körper fortpflanzt. Das Licht, welches ungestört durch die Lücken des Körpers durchgeht, wird jedenfalls polarisiert bleiben. Das zerstreute Licht wird aber depolarisiert. Man kann annehmen, daß das zerstreute Licht, dessen Richtung mit der Einfallsrichtung des Lichtes 180° bildet, völlig unpolarisiert ist[1]). Dann wird der einzige Träger der Polarisation nur das durch die Lücken gegangenen Licht sein. Dementsprechend erhalten wir für die relative Menge des polarisierten Lichtes $R$, welche noch in den durch einen inhomogenen Körper gegangenen Strahlen geblieben ist, folgenden Ausdruck:

$$R = \frac{J_d'}{J_d}, \tag{8}$$

oder

$$R = \frac{e^{-SL}}{e^{-SL} + K(1 - e^{-SL})\,e^{-\beta L}} = \frac{1}{1 + K\,(1 - e^{-SL})\,e^{(S-\beta)L}}.$$

Bezeichnen wir:

$$S - \beta = P,$$

so bekommen wir schließlich:

$$R = \frac{1}{1 + K\,(1 - e^{-SL})\,e^{PL}}; \tag{9}$$

ganz in ähnlicher Weise könnte abgeleitet werden:

$$R = \frac{1}{1 + K_1(1 - e^{-S_1 C_1})\,e^{P_1 C}}, \tag{10}$$

wobei $P_1$ eine entsprechende Konstante bedeutet.

Die Formeln (9) und (10), die das Ergebnis unserer Betrachtung sind, können durch Beobachtungen geprüft werden. Diese Frage wurde von O. Groll[2]), Procopiu[3]) und W. König[4]) experimentell untersucht.

[1]) Vgl. z. B. Wo. Ostwald, Licht und Farbe in Kolloiden, 1. Teil, 1924, wo auch weitere Literatur angezeigt ist, oder R. Gans, Ann. d. Phys. **76**, 26, 1925.

[2]) O. Groll, Phys. ZS. **10**, 233, 1924.

[3]) Procopiu, C. R. **173**, 409, 1921.

[4]) W. König, Phys. ZS. **10**, 238, 1924.

Als optisch-inhomogene Körper dienten bei ihnen Gelatine und verschiedene Suspensionen. Nach den von ihnen veröffentlichten Ergebnissen lassen sich auch die Werte von $R$ für verschiedene Fälle berechnen. In den folgenden Tabellen 1 bis 4 sind diese experimentell gefundenen Zahlen und die nach der Formel (9) bzw. (10) berechneten gegeben.

Tabelle 1. (Fig. 1.)
Gelatine. $S = 0{,}1$; $P = 0{,}7$; $K = 0{,}25$.

| $L$ [1]) | $R$ beob.[2]) | $R$ ber. | Differenz |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,964 | 0,966 | − 0,002 |
| 2 | 0,841 | 0,845 | − 0,004 |
| 3,5 | 0,550 | 0,545 | + 0,005 |
| 4,5 | 0,292 | 0,294 | − 0,002 |

Tabelle 2. (Fig. 2.)
Borsäure in Petroleum. $S_1 = 0{,}05$; $P_1 = 2{,}5$; $K_1 = 0{,}172$.

| $C$ | $R$ beob.[3]) | $R$ ber. | Differenz |
|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,560 | 0,559 | + 0,001 |
| 0,67 | 0,797 | 0,799 | − 0,002 |
| 0,50 | 0,884 | 0,886 | − 0,002 |
| 0,40 | 0,927 | 0,926 | + 0,001 |
| 0,33 | 0,940 | 0,948 | − 0,008 |
| 0,29 | 0,957 | 0,960 | − 0,003 |

Tabelle 3. Borsäure in Petroleum (anderes Präparat, bei anderen Beobachtungsbedingungen). $S_1 = 0{,}1$; $P_1 = 1$; $K_1 = 0{,}23$.

| $C$ | $R$ beob.[4]) | $R$ ber. | Differenz | $C$ | $R$ beob.[4]) | $R$ ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,9512 | 0,9460 | + 0,0052 | 0,60 | 0,9798 | 0,9775 | + 0,0023 |
| 0,95 | 0,9524 | 0,9523 | + 0,0001 | 0,55 | 0,9803 | 0,9802 | + 0,0001 |
| 0,90 | 0,9525 | 0,9548 | − 0,0023 | 0,50 | 0,9812 | 0,9825 | − 0,0013 |
| 0,85 | 0,9604 | 0,9600 | + 0,0004 | 0,40 | 0,9856 | 0,9874 | − 0,0018 |
| 0,80 | 0,9636 | 0,9636 | 0,0000 | 0,30 | 0,9888 | 0,9910 | − 0,0022 |
| 0,75 | 0,9692 | 0,9675 | + 0,0017 | 0,25 | 0,9904 | 0,9930 | − 0,0026 |
| 0,70 | 0,9745 | 0,9710 | + 0,0035 | | | | |

Tabelle 4. $CaCO_3$-Niederschlag. $S_1 = 0{,}5$; $P_1 = 2{,}2$; $K_1 = 0{,}082$.

| $C$ | $R$ beob.[5]) | $R$ ber. | Differenz | $C$ | $R$ beob.[5]) | $R$ ber. | Differenz |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1,00 | 0,773 | 0,773 | 0,000 | 0,19 | 0,992 | 0,990 | + 0,002 |
| 0,66 | 0,903 | 0,926 | − 0,023 | 0,125 | 0,995 | 0,994 | + 0,001 |
| 0,44 | 0,959 | 0,957 | + 0,002 | 0,084 | 0,998 | 0,996 | + 0,002 |
| 0,29 | 0,985 | 0,983 | + 0,002 | | | | |

[1]) $L$ ist in Zentimeter gemessen.
[2]) O. Groll, l. c.
[3]) O. Groll, l. c.
[4]) Von Seip gemessen; W. König, l. c.
[5]) O. Groll, l. c.

In allen vorgeführten Fällen ist die Übereinstimmung der beobachteten und berechneten Werte von $R$ vollkommen befriedigend (siehe auch Fig. 1 und 2). Jedenfalls werden hier die Formeln (9) und (10) viel besser bestätigt als die empirische Gesetzmäßigkeit von Procopiu[1]).

Deshalb können wir die Formeln (9) und (10), sowie die Annahmen, die zur Ableitung dieser Formeln gemacht wurden, für experimentell bestätigt halten.

In den theoretischen Betrachtungen, die wir bis jetzt anstellten, haben wir die Eigenschaften der lichtstreuenden Elemente und ihre Wirkung auf die Depolarisation des Lichtes nicht näher untersucht.

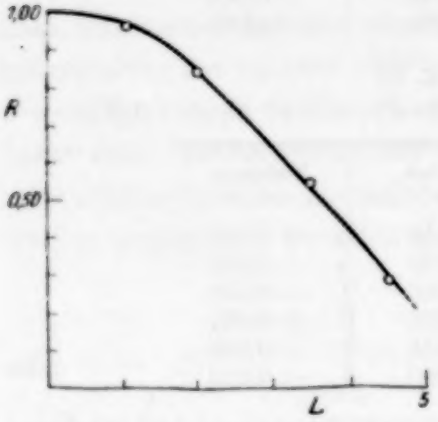



Fig. 1.

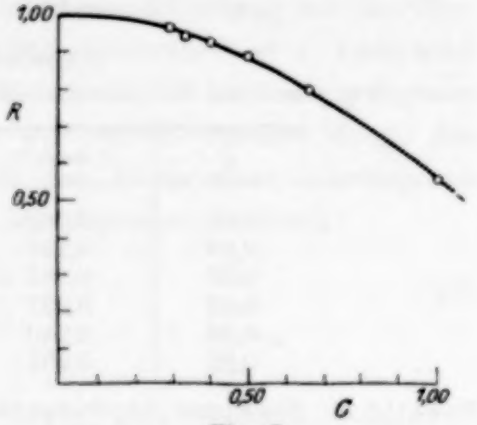



Fig. 2.

Am einfachsten ist es, die Abhängigkeit zwischen $R$ und der mittleren Elementengröße festzustellen. Aus der Formel (2) folgt, daß

$$-dJ'_d = SdL \tag{11}$$

ist[2]).

Dieser Ausdruck bedeutet, daß beim Durchgang des Lichtes durch eine Elementarschicht eines inhomogenen Körpers die Lichtmenge $SdL$ auf lichtstreuende und absorbierende Elemente der Schicht fällt. Nehmen wir an, daß die Konzentration und die Schichtdicke konstant sind. Dann muß die Zahl der Elemente ihrem Volumen oder der dritten Potenz ihres Durchmessers umgekehrt proportional sein. Die Fläche aber, auf die bei jedem Elemente das Licht fällt, muß der zweiten Potenz des Durchmessers proportional sein. Demnach muß die gesamte Fläche aller Elemente, welche das Licht in einer Elementarschicht trifft, dem Durch-

[1]) Procopiu (l. c.) nimmt an, daß arc sin $\sqrt{\frac{1-R}{2}}$ proportional $L$ bzw. $C$ ist.

[2]) Vgl. G. I. Pokrowski, ZS. f. Phys. **31**, 514, 1925.

messer oder dem Radius der Elemente umgekehrt proportional sein. Daraus folgt, daß

$$S = \frac{Q'}{r}, \tag{12}$$

wo $Q'$ eine Konstante und $r$ den Radius der Elemente bedeuten[1]). Was die Absorption anbetrifft, so kann man in erster Annäherung annehmen, daß sie, wenigstens bei größeren Dimensionen der Elemente, bei konstanter Konzentration und Schichtdicke konstant ist. Das bedeutet, daß die Werte von $K$ und $\beta$ in der Formel (6) von $r$ unabhängig sind. Dann erhalten wir aus den Formeln (8) und (12)

$$R = \frac{e^{-\frac{Q'L}{r}}}{e^{-\frac{Q'L}{r}} + K\left(1 - e^{-\frac{Q'L}{r}}\right)e^{-\beta L}};$$

bezeichnen wir

$$K e^{-\beta L} = \mathfrak{G}$$

und

$$Q' L = Q,$$

so bekommen wir

$$R = \frac{e^{-\frac{Q}{r}}}{e^{-\frac{Q}{r}} + \mathfrak{G}\left(1 - e^{-\frac{Q}{r}}\right)}$$

oder

$$R = \frac{1}{1 + \mathfrak{G}\left(e^{\frac{Q}{r}} - 1\right)}. \tag{13}$$

Diese letzte Gesetzmäßigkeit ist nach dem Gesagten nur bei gröberer Struktur des inhomogenen Körpers gültig. Sie kann durch Vergleich mit den Beobachtungsergebnissen von O. Groll[2]) geprüft werden.

Allerdings ist hier wegen der großen Unregelmäßigkeiten in den Dimensionen einzelner Elemente nur eine annähernde Übereinstimmung der Beobachtungsergebnisse mit der Formel (13) zu erwarten, wie es auch die folgende Tabelle 5 zeigt.

Da die Zahl der Messungen eine geringe und der mögliche Fehler groß ist, kann man die Formel (13), nach welcher die Werte von $R$

---

[1]) Diese Formel gilt nur dann, wenn $r$ größer als die Wellenlänge des einfallenden Lichtes ist.

[2]) O. Groll, l. c.

berechnet wurden, bis weitere Beobachtungsergebnisse über diese Frage vorliegen werden, hier nur als qualitativ bestätigt annehmen.

Tabelle 5. (Fig. 3.)
Suspension von Kalkspat in Glycerin. $Q = 0{,}078$; $\mathfrak{G} = 0{,}19$.

| $r$[1]) | $R$ beob. | $R$ ber. | Differenz |
|---|---|---|---|
| 0,135 | 0,883 | 0,873 | + 0,010 |
| 0,130 | 0,866 | 0,850 | + 0,016 |
| 0,042 | 0,438 | 0,485 | — 0,047 |
| 0,031 | 0,341 | 0,315 | + 0,026 |

In der mehrmals erwähnten Arbeit von O. Groll ist noch der Zusammenhang zwischen der Depolarisation und dem Alter einer $V_2O_5$-Suspension experimentell untersucht worden.

Die Ergebnisse, die er für verschiedene Konzentrationen erhalten hat, sind in folgender Tabelle 6 gegeben.

Die beobachteten Zahlen lassen sich sehr gut, wie es diese Tabelle zeigt, mittels der folgenden empirischen Formel berechnen:

$$R = \frac{A - a\,T}{1 + K_1\,(1 - e^{-s_1 C})\,e^{P_1 C}}. \qquad (14)$$

Hier sind $A$ und $a$ Konstanten und $T$ bedeutet die Zeit (in unserem Falle in Tagen gemessen).

Obwohl die Formel (14) eine empirische ist, erlaubt sie uns doch einige Schlüsse zu ziehen. Aus ihr folgt nämlich, daß die relativen Änderungen von $R$ mit der Zeit für alle Konzentrationen gleich sind. Den Formeln (10) bzw. (13) gemäß müssen aber die relativen Änderungen von $R$ bei sich ändernder Konzentration oder Korngröße von dem absoluten Werte der Konzentration abhängig sein. Diese Tatsachen erlauben uns zu behaupten, daß die Änderungen der Depolarisationsfähigkeit in unserem Falle nicht durch Änderung der Konzentration oder der Korngröße bedingt sind. Die einfachste Erklärung der Formel (14) könnte darin bestehen, daß man die allmähliche Bildung eines Niederschlages an der Wand der Gefäße, welche die Suspension enthalten, annimmt. Dieser Niederschlag müßte eine Depolarisation des durch ihn gehenden Lichtes hervorrufen. Man könnte die relative Menge des

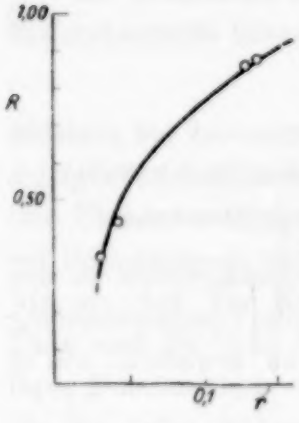


Fig. 3.

[1]) In Millimeter gemessen.

**Tabelle 6. Vanadinpentoxydsuspension.**

$S_1 = 0{,}031$; $P_1 = 0{,}14$; $K_1 = 0{,}026$; $A = 0{,}998$; $a = 0{,}001$.

| $C$[1]) | | 16 | 8 | 4 | 0,8 |
|---|---|---|---|---|---|
| Frisch | $R$ beob. | 0,913 | 0,978 | 0,995 | 0,999 |
| | $R$ ber. | 0,913 | 0,978 | 0,995 | 0,998 |
| | Differenz | 0,000 | 0,000 | − 0,000 | + 0,001 |
| ½ Tag | $R$ beob. | 0,913 | 0,977 | 0,992 | 0,998 |
| | $R$ ber. | 0,913 | 0,978 | 0,995 | 0,998 |
| | Differenz | 0,000 | − 0,001 | − 0,003 | 0,000 |
| 1 Tag | $R$ beob. | 0,910 | 0,977 | 0,991 | 0,996 |
| | $R$ ber. | 0,912 | 0,977 | 0,994 | 0,997 |
| | Differenz | − 0,002 | 0,000 | − 0,003 | − 0,001 |
| 2 Tage | $R$ beob. | 0,910 | 0,976 | 0,990 | 0,995 |
| | $R$ ber. | 0,911 | 0,976 | 0,993 | 0,996 |
| | Differenz | − 0,001 | 0,000 | − 0,003 | − 0,001 |
| 3 Tage | $R$ beob. | 0,910 | 0,975 | 0,990 | 0,995 |
| | $R$ ber. | 0,910 | 0,975 | 0,992 | 0,995 |
| | Differenz | 0,000 | 0,000 | 0,002 | 0,000 |
| 4 Tage | $R$ beob. | 0,909 | 0,974 | 0,989 | 0,994 |
| | $R$ ber. | 0,909 | 0,974 | 0,991 | 0,994 |
| | Differenz | 0,000 | 0,000 | − 0,002 | 0,000 |
| 5 Tage | $R$ beob. | 0,908 | 0,973 | 0,989 | 0,993 |
| | $R$ ber. | 0,908 | 0,973 | 0,990 | 0,993 |
| | Differenz | 0,000 | 0,000 | − 0,001 | 0,000 |
| 6 Tage | $R$ beob. | 0,908 | 0,973 | 0,989 | 0,993 |
| | $R$ ber. | 0,908 | 0,972 | 0,989 | 0,992 |
| | Differenz | 0,000 | + 0,001 | 0,000 | + 0,001 |
| 7 Tage | $R$ beob. | 0,908 | 0,973 | 0,989 | 0,992 |
| | $R$ ber. | 0,907 | 0,971 | 0,988 | 0,991 |
| | Differenz | + 0,001 | + 0,002 | + 0,001 | + 0,002 |

polarisierten Lichtes in den Strahlen, die durch diesen Niederschlag gingen, gleich $A - a\,T$ annehmen, wonach man aus Formel (10) die Formel (14) bekommen könnte. Aber bei dieser Annahme wäre es höchst seltsam, daß die Depolarisationsfähigkeit, also wahrscheinlich auch die Stärke der Schicht des Niederschlages von der Konzentration der Suspension unabhängig ist. Allerdings sind zur Klärung dieser Frage noch eingehendere Versuche und theoretische Überlegungen nötig.

## Zusammenfassung.

Alles Gesagte erlaubt uns folgende Schlüsse zu ziehen.

1. Beim Durchgang linear polarisierten Lichtes durch einen optisch-inhomogenen Körper bzw. durch eine Suspension wird derjenige Teil dieses Lichtes depolarisiert, welcher sich durch die streuenden Elemente

[1]) In Promille gemessen.

des Körpers fortpflanzt. Das Licht aber, welches durch die Lücke zwischen den Elementen ungestört durchgeht, behält seine ganze Polarisation bei.

2. Es können auf Grund dieser Annahmen Formeln abgeleitet werden, die den Zusammenhang zwischen der relativen Menge polarisierten Lichtes in den durch einen optisch-inhomogenen Körper gegangenen Strahlen, der Schichtdicke, der Konzentration und der Größe der Elemente ausdrücken. Diese Formeln lassen sich experimentell bestätigen.

3. Für die Änderung der Depolarisationsfähigkeit von Vanadinpentoxydsuspensionen mit der Zeit kann auch mit Hilfe der erwähnten Formeln eine einfache empirische Gesetzmäßigkeit festgestellt werden.

Moskau, den 3. April 1925.

# Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. V.

Von **S. J. Wawilow** in Moskau.

(Eingegangen am 27. April 1925.)

**Anwendung des Spektralphotometers von König-Martens zur polarimetrischen Messung. Mit Hilfe dieses Instruments ist im zugänglichen Wellenintervall der Fluoreszenzbande für einige Farbstoffe die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge nachgewiesen. Die Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration wird untersucht, indem einige frühere Angaben vervollständigt oder berichtigt sind.**

1. Spektralphotometer von König-Martens als Spektralpolarimeter. Zur Bestimmung des Polarisationsgrades des teilweise polarisierten Lichtes sind hauptsächlich das Polarimeter nach Cornu und das Savartsche Polariskop mit kompensierenden Glasplatten im Gebrauch. Beide Instrumente sind selten genug in gebrauchsfertiger Form vorhanden; die improvisierten Anordnungen können aber leicht zu systematischen Fehlern führen. Andererseits sind die beiden Apparate nur zu Messungen im unzerlegten Lichte geeignet. Weiter wird gezeigt, daß das sehr verbreitete Spektralphotometer von König-Martens ohne irgendwelche Veränderungen am Apparat als Polarimeter dienen kann. Dies Spektralphotometer enthält ein Wollastonsches Prisma und ein Okularnicol, d. h. die beiden Bestandteile des Polarimeters von Cornu, und wirkt deswegen wie das letzte, mit dem Unterschiede und Vorzuge, daß das Licht spektral zerlegt wird. Im Apparat von König-Martens steht das Wollastonsche Prisma fast unbeweglich, so daß nur horizontale bzw. vertikale Schwingungen durchgelassen werden. Die eine Hälfte des Sehfeldes entspricht den horizontalen, die zweite den vertikalen Schwingungen.

Zur Messung des Polarisationsgrades wird das Bild der Lichtquelle (z. B. des Fluoreszenzfleckes) auf die beiden Spalte des Spektralphotometers geworfen. Im allgemeinen wird die Helligkeit der beiden Hälften des Bildes, die den zwei Spalten entsprechen, etwas verschieden. Es sei $a_h$ bzw. $a_v$ die Amplitude der horizontalen bzw. vertikalen Komponente des teilweise polarisierten Lichtes am linken Spalt, $b_h$ bzw. $b_v$ die am rechten. Wenn der Polarisationsgrad $p$ im Bilde räumlich überall derselbe ist, dann wird:

$$\frac{a_h}{b_h} = \frac{a_v}{b_v}. \qquad (1)$$

Indem man die Helligkeit der beiden Hälften des Sehfeldes mit dem Okularnicol ausgleicht, erhält man:

$$\frac{a_h^2}{b_v^2} = \mathrm{tg}^2\,\alpha, \tag{2}$$

wo $\alpha$ der Drehungswinkel des Nicol ist. Nach (1) wird:

$$\frac{a_h^2}{a_v^2} \cdot \frac{a_h^2}{b_h^2} = \mathrm{tg}^2\,\alpha. \tag{3}$$

Die Größe $\frac{a_h^2}{b_h^2}$ entspricht dem Verhältnis der Intensitäten an beiden Spalten, das man leicht, wenigstens im Falle der Fluoreszenz, bestimmen kann. Bei transversaler Beobachtung der Fluoreszenz, die durch polarisiertes Licht erregt wird, kann man das genannte Verhältnis beim Erregen mit horizontalen Schwingungen finden, denn diesenfalls ist die Fluoreszenz unpolarisiert[1]). Man kann auch zu diesem Zwecke anstatt des zu untersuchenden Stoffes in denselben Trog und in derselben Stellung Fluorescein Wasser- oder Alkohollösungen eingießen. Wie es von Lewschin und dem Verfasser[2]) nachgewiesen wurde, gibt Fluorescein, wenigstens in genügend verdünnten Lösungen in Wasser, unpolarisierte Fluoreszenz. Es sei das auf solche oder andere Weise photometrisch bestimmte Verhältnis:

$$\frac{a_h^2}{b_h^2} = \mathrm{tg}^2\alpha_0. \tag{4}$$

Nach (3) und (4) wird der Polarisationsgrad:

$$p = \frac{a_h^2 - a_v^2}{a_h^2 + a_v^2} = \frac{\mathrm{tg}^2\,\alpha - \mathrm{tg}^2\,\alpha_0}{\mathrm{tg}^2\,\alpha + \mathrm{tg}^2\,\alpha_0}. \tag{5}$$

Wenn die beiden Spalte gleich hell beleuchtet sind ($\alpha_0 = 45^0$), wird

$$p = \frac{\mathrm{tg}^2\,\alpha - 1}{\mathrm{tg}^2\,\alpha + 1}.$$

Bei den Messungen, die weiter beschrieben sind, wurde meistenteils der planparallele Trog mit der fluoreszierenden Flüssigkeit von der vorderen Seite unter einem kleinen Winkel (von 10 bis 20°) beleuchtet und Fluoreszenz in Aufsicht beobachtet. Durch Drehen eines im Strahlengange des erregenden Lichtes stehenden Glanschen Prismas konnte man die Fluoreszenz mit polarisiertem Licht von beliebiger Schwingungsrichtung erregen. Bei solcher Anordnung kann man die oben erwähnte

[1]) Vgl. S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 144, 1923.
[2]) Dieselben, Phys. ZS. **23**, 173, 1922.

Bestimmung der relativen Helligkeit an beiden Spalten des Spektralphotometers auf folgende Weise umgehen. Es sei einmal Fluoreszenz mit horizontalen, das andere Mal mit vertikalen Schwingungen erregt. Die entsprechenden horizontalen und vertikalen Komponenten des Lichtes an beiden Spalten seien $a_{hh}$, $a_{vh}$; $b_{hh}$, $b_{vh}$ im Falle der horizontalen Erregung und $a_{hv}$, $a_{vv}$; $b_{hv}$, $b_{vv}$ im Falle der vertikalen erregenden Schwingungen. Wenn bei Drehung des Glanschen Prismas der Fluoreszenzfleck sich weder in seiner Lage noch in der Intensitätsverteilung verändert, dann wird, wie leicht zu ersehen ist:

$$\left.\begin{aligned} a_{hh} &= a_{vv}; \quad & b_{hh} &= b_{vv} \\ a_{vh} &= a_{hv}; \quad & b_{vh} &= b_{hv} \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

Indem man zwei Messungen bei horizontaler bzw. vertikaler Erregung ausführt, erhält man:

$$\frac{a_{hh}^2}{b_{vh}^2} = \operatorname{tg}^2 \alpha_1; \quad \frac{a_{hv}^2}{b_{vv}^2} = \operatorname{tg}^2 \alpha_2, \tag{7}$$

oder mit Berücksichtigung von (1):

$$\frac{a_{hh}^2}{a_{vh}^2} \cdot \frac{b_{hh}^2}{b_{vh}^2} = \frac{a_{hh}^4}{a_{vh}^4} = \frac{\operatorname{tg}^2 \alpha_1}{\operatorname{tg}^2 \alpha_2}$$

und dementsprechend:

$$p = \frac{a_{hh}^2 - a_{vh}^2}{a_{hh}^2 + a_{vh}^2} = \frac{\operatorname{tg} \alpha_1 - \operatorname{tg} \alpha_2}{\operatorname{tg} \alpha_1 + \operatorname{tg} \alpha_2}. \tag{8}$$

Die Bedingung (6) ist bei Erregung unter einem kleinen Winkel nur angenähert richtig, da horizontale und vertikale erregende Schwingungen nicht ganz symmetrisch auftreten, der Unterschied ist aber unwesentlich. Andererseits ist, wie oben erwähnt wurde, die Voraussetzung der Gültigkeit der Bedingung (6) die Unveränderlichkeit der Lage und der Helligkeitsverteilung im Fluoreszenzflecke bei Erregung mit horizontalen bzw. vertikalen Schwingungen. Zur Prüfung der Haltbarkeit dieser Bedingung kann die unpolarisierte Fluoreszenz von Fluorescein in Wasserlösung benutzt werden. Bei richtiger Einstellung muß $\alpha_1 = \alpha_2$ sein.

Die Vergleichung von (5) und (8) zeigt, daß im letzten Falle wesentlich genauere Messungen erreicht werden können, da hier die $\operatorname{tg} \alpha$ im Ausdruck von $p$ linear eintreten. Bei genügender Helligkeit kann man auf diese Weise $p$ jedenfalls mit einer Genauigkeit von $\pm 0{,}5$ Proz. (des Polarisationsgrades) bestimmen.

Es wäre sehr erwünscht, das schöne Instrument von König und Martens mit einem meßbar drehbaren Wollastonschen Prisma zu ver-

sehen, denn dadurch würde es zur Photometrie des polarisierten Lichtes, sowie auch zu manchen polarimetrischen Messungen (Bestimmung des Polarisationsgrades, der elliptischen Polarisation, der Rotationsdispersion) brauchbar.

2. Zur Beseitigung des zerstreuten Lichtes im Falle der polarisierten Fluoreszenz ist allein die bekannte Stokessche Methode der überkreuzten Lichtfilter brauchbar. Beim Arbeiten mit dem Spektralphotometer ist das zweite Lichtfilter zwischen der fluoreszierenden Flüssigkeit und dem Auge unnötig, weil das Instrument selbst als vollkommenes Lichtfilter wirkt. Im erregenden Lichte muß nur dasjenige Wellenintervall beseitigt werden, das im Spektralphotometer eben beobachtet wird. Dementsprechend kann das erste Lichtfilter viel heller ausgewählt werden, als gewöhnlich beim Arbeiten mit unzerlegtem Lichte.

Anstatt dieses ersten Lichtfilters wurde von mir auch folgende Anordnung benutzt, die ein einigermaßen stetig veränderliches Lichtfilter darstellt. Das durch das erste Glansche Prisma $N_1$ durchgehende erregende Lichtbündel wird durch eine Linse $L_1$ parallel gemacht und dann durch eine drehende Quarzplatte (2,5 mm) durchgelassen. Mit Hilfe der zweiten Linse $L_2$ wird das Licht durch das zweite Polarisationsprisma $N_2$ durchgelassen und durch eine dritte Linse $L_3$ wieder paralleler oder schwach konvergent gemacht. Durch Drehung des ersten Polarisators $N_1$ erhält man die bekannte stetige Reihe von Farben, die bei genügender Dicke der Quarzplatte gut gesättigt sind. Jeder dieser Farben entspricht bei richtiger Zentrierung der Anordnung eine vollständige Beseitigung einer Wellenlänge, das gerade, wie oben erwähnt, beim Arbeiten mit dem Spektralphotometer nötig ist. Die Anordnung ist lichtstark genug und überhaupt bequem beim Arbeiten mit Fluoreszenz, die durch polarisiertes Licht erregt wird.

Die unten beschriebenen Messungen wurden teilweise zur Prüfung des Spektralphotometers von König und Martens als Spektralpolarimeter ausgeführt. Die Beobachtungen wurden meistenteils in Aufsicht nach oben erwähnter Weise angestellt. Als Lichtquelle wurde eine Pointolite-Lampe (100 K., 240 V, Gleichstrom) benutzt, die diesenfalls, wo gute Zentrierung und genügende Lichtstärke nötig war, sich als besonders geeignet erwies.

3. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge der Fluoreszenzbande. Es gibt keine theoretischen Gründe, eine solche Abhängigkeit von vornherein zu verneinen oder zu

bejahen, weil die Natur der Fluoreszenzbande unklar ist. Von Weigert[1]) und Käppler[2]) wurde die Existenz solcher Abhängigkeit nach ihren Beobachtungen vermutet, obwohl nicht einwandfrei. Lewschin und Verfasser[3]) fanden bei Beobachtung der Fluoreszenz durch verschiedene Lichtfilter keine Veränderlichkeit des Polarisationsgrades in der Fluoreszenzbande. Da aber bei solcher Beobachtung durch Lichtfilter mit Durchlässigkeit im großen Spektralgebiet die Wellenlänge allzu unbestimmt ist, so blieb es übrig, die Messungen im spektralzerlegten Lichte auszuführen. Mit König-Martensschem Spektralphotometer, nach oben beschriebener Weise, war das leicht zu bewerkstelligen. Die Beleuchtung geschah bei diesen Beobachtungen durch die in § 2 beschriebene Anordnung oder durch passende Lichtfilter, die Spaltbreite variierte von 0,2 bis 0,5 mm. In der Tabelle 1 sind zwei Beispiele der Ergebnisse der entsprechenden Messungen angeführt:

Tabelle 1.

Fluorescein in Glycerin. $c = 1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | 514 | 524 | 535 | 547 | 559 | 573 | 588 | 605 mμ |
| $p$ | 30,0 | 30,5 | 30,0 | 30,5 | 30,0 | 30,9 | 30,3 | 30,8 Proz. |

Rhodamin B extra in Glycerin. $c = 8 \cdot 10^{-3}$ g/cm³.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | 546 | 573 | 588 | 605 | 625 | 647 mμ |
| $p$ | 14,6 | 14,6 | 14,8 | 14,1 | 14,6 | 14,1 Proz. |

Das untersuchte Wellenintervall entspricht beinahe der ganzen zugänglichen Fluoreszenzbande. Ähnliche Ergebnisse wurden für Rhodamin in Wasser, $c = 5 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, gefunden, indem $p$ im zugänglichen Wellenintervall 547 bis 605 mμ sich zu $4{,}0 \pm 0{,}7$ Proz. erwiesen hat. Für Fluorescein in Glycerin, $c = 4{,}7 \cdot 10^{-6}$ im Intervall 504 bis 588 mμ, wurde $p = 35{,}0 \pm 1{,}0$ Proz. gefunden. Für diese Fälle dürfen wir also die Unabhängigkeit von $p$ von der Wellenlänge der Fluoreszenzbande behaupten.

Indem man den ersten Polarisator $N_1$ in der Anordnung von § 2 dreht, wird das erregende Licht verschieden gefärbt. Mit unserer Quarzplatte (2,5 mm) konnte man folgende Farben unterscheiden: Blau, Violett, Violett-purpur, Purpur, Orange-rosig, Gelb-orange, Gelb-weißlich, Bläulichweiß, Blau-weißlich. Bei Erregung mit allen diesen Farben im Falle von

[1]) F. Weigert, Phys. ZS. **23**, 232, 1922.
[2]) F. Weigert und G. Käppler, ZS. f. Phys. **25**, 106, 1924.
[3]) ZS. f. Phys. **16**, 146, 1923.

Fluorescein in Glycerin, $c = 1 \cdot 10^{-4}$ g/cm³, erwies sich $p$ als unveränderlich, $p = 30{,}3 \pm 0{,}4$ Proz.

4. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Konzentration des Farbstoffes. Diese Erscheinung wurde von manchen Seiten fast gleichzeitig unabhängig gefunden[1]). Es zeigte sich, daß die Polarisation mit zunehmender Konzentration sehr bedeutend abnimmt, was auch theoretisch leicht zu erwarten war[2]). Von Weigert und Käppler[3]) wurde aber in Farbstoff-Wasserlösungen (von Fluorescein und Eosin) auch die umgekehrte Erscheinung eines Anwachsens der Polarisation gefunden. Im Falle von Fluorescein vermehrt nach ihren Angaben sich $p$ bei Änderung der Konzentration von $5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ von etwa 0 bis 19 Proz. Zur Erklärung dieser Tatsache sind speziellere Annahmen nötig[4]). Meine Versuche mit konzentrierten Fluorescein-Wasserlösungen brachten aber keine Bestätigung dieses Befundes. Das Konzentrationsgebiet $1 \cdot 10^{-2}$ bis $3 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ entspricht einer sehr starken, etwa hundertmaligen Auslöschung der Fluoreszenz, so daß ich z. B. in meiner Untersuchung dieser Auslöschung im Falle von Fluorescein in Wasser[5]) bei der damaligen Anordnung in dieses Gebiet wegen der Lichtschwäche nicht eindringen konnte. In der gegenwärtigen Untersuchung war die Beleuchtung viel stärker und deswegen konnte ich die Wiederholung der Versuche von Weigert und Käppler unternehmen. Trotzdem war die Helligkeit außerordentlich schwach, so daß die Messungen nur mit gut adaptierten und ausgeruhten Augen ausführbar waren. Die Schwankungen der einzelnen Beobachtungen waren sehr groß, so daß 20 bis 30 Messungen zur Ermittlung einer sicheren Zahl nötig waren. Außerdem forderte die Notwendigkeit der Beseitigung des zerstreuten Lichtes diesenfalls besondere Sorgfalt. In einigen Versuchsreihen wurde anstatt der Küvette mit fluoreszierender Lösung trübes Medium gestellt, und nur, wenn diesenfalls das adaptierte Auge im Spektralphotometer kein Licht bemerkte, konnte man die eigentlichen Polarisationsmessungen anfangen. Es sei bemerkt, daß auch diese Methode und ähnliche andere nicht ganz sicher vor schädlichen Einflüssen des zerstreuten Lichtes sind. Diesenfalls hat es das Auge mit den Energiewerten zu tun, die nicht weit von der Reizschwelle entfernt sind. Wegen der Unstetigkeit der Funktion der

[1]) E. Gaviola und P. Pringsheim, ZS. f. Phys. **24**, 25, 1924; F. Weigert und G. Käppler, ebenda **25**, 99, 1924; W. L. Lewschin, ebenda **26**, 274, 1924.
[2]) Vgl. W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925.
[3]) Ebenda, S. 107 ff.
[4]) Vgl. W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925.
[5]) S. J. Wawilow, ebenda **31**, 750, 1925.

Empfindlichkeit des Auges, kann der paradoxe Zustand eintreten, daß zerstreutes Licht allein nicht sichtbar ist, mit dem Fluoreszenzlicht zusammen aber sichtbar wird und sehr bedeutend zur Polarisation beitragen kann. Es sei z. B. die Energie des zerstreuten Lichtes gerade gleich der Reizungsschwelle $a$, d. h. unsichtbar. Wenn nun die Energie der unpolarisierten Fluoreszenz z. B. $10\,a$ ist, dann wird die gesamte sichtbare Energie $11\,a$. Da das zerstreute Licht vollständig polarisiert ist, so erhält man bei solcher Messung 10 Proz. der Polarisation, obwohl das zerstreute Licht ausgelöscht war und Fluoreszenz selbst unpolarisiert ist.

Bei großen Konzentrationen ist die Fluoreszenz in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche lokalisiert, und das heraustretende Fluoreszenzlicht muß nur diese kleine Schicht auf dem Wege zum Auge überwinden. Deswegen wird die Absorption der Fluoreszenz und dementsprechend die Beimischung der depolarisierten sekundären Fluoreszenz minimal.

Es wurden fünf Reihen der sehr ermüdenden Messungen ausgeführt. Bei dieser Gelegenheit hat mir Herr W. L. Lewschin tätig geholfen, indem in einigen Reihen die Messung für jede Konzentration unabhängig von ihm und mir gemacht wurde. Nur einmal konnte ich zur Konzentration $3{,}0 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ gelangen, die übrigen Beobachtungen konnten wir nur bei der Konzentration $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ anstellen. In der Tabelle 2 sind die Ergebnisse einer solchen Messungsreihe zusammengestellt.

Tabelle 2. Fluorescein (Ferrein) + $NH_4OH$ in Wasser.

| $c$ g/cm³ | $p$ | $p'$ | $c$ g/cm³ | $p$ | $p'$ |
|---|---|---|---|---|---|
| $6 \cdot 10^{-4}$ | 0,0 | 0,0 | $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ | 1,0 | 0,0 |
| $1{,}4 \cdot 10^{-3}$ | 0,0 | 0,0 | $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ | 1,0 | 1,0 |
| $2{,}8 \cdot 10^{-3}$ | 0,0 | 0,0 | $2{,}3 \cdot 10^{-2}$ | 0,0 | 2,0 |
| $5{,}7 \cdot 10^{-3}$ | 1,4 | 0,0 | $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ | 3,8 | 2,0 |
| $1 \cdot 10^{-2}$ | 0,4 | 1,0 | $3 \cdot 10^{-2}$ | 3,4 | 0,0 |
| $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 3,8 | 3,0 | | | |

In dieser Tabelle sind die $p$-Werte nach (8) und $p'$ nach (5) bei Erregung mit horizontalen Schwingungen berechnet. Beim Einfall des erregenden Lichtes unter einem kleinen Winkel (10 bis 20°) auf die fluoreszierende Oberfläche wird im Falle der horizontalen Schwingungen ein kleinerer Teil des Lichtes zerstreut und reflektiert als im Falle der vertikalen erregenden Schwingungen, und dementsprechend wird sich mehr Energie in Fluoreszenz verwandeln. Deswegen war bei unseren Messungen die horizontale Erregung vorteilhafter. In allen Versuchsreihen wurde niemals mehr als 3 bis 4 Proz. der Polarisation beobachtet, was unter

diesen ungünstigen Bedingungen innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Mit unserem Fluorescein war also im Wasser bei großen Konzentrationen keine nachweisbare Polarisation beobachtet.

Zur Prüfung dieses Schlusses wurden auch die konzentrierten Fluorescein-Methylalkohollösungen untersucht. Mit ihnen geht die Auslöschung viel langsamer[1]), und man kann noch bei der Konzentration $4 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ sicher messen. Im Intervall von $6 \cdot 10^{-4}$ bis $4 \cdot 10^{-2}$ g/cm³ wurde auch diesenfalls keine Polarisation mit Genauigkeit von 0,5 Proz. gefunden.

Die wässerigen Lösungen von Erythrosin zeigen eine beträchtliche Polarisation[2]). Im Zusammenhang mit den erwähnten Ergebnissen von Weigert und Käppler war es von Interesse zu untersuchen, ob vielleicht solche wässerigen Lösungen das Ansteigen der Polarisation mit der Konzentration aufweisen. Aus der Tabelle 3 ersieht man, daß gerade das Umgekehrte stattfindet. In einem großen Intervall ist $p$ beinahe konstant, und bei großen Konzentrationen fällt es steil ab.

Tabelle 3. Erythrosin in Wasser.

| $c$ g/cm³ | $p$ Proz. | $c$ g/cm³ | $p$ Proz. |
|---|---|---|---|
| $1{,}9 \cdot 10^{-4}$ | 30,5 | $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 28,7 |
| $7{,}5 \cdot 10^{-4}$ | 28,0 | $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 26,5 |
| $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 27,9 | $1{,}5 \cdot 10^{-2}$ | 18,4 |
| $3{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 29,5 | $2{,}1 \cdot 10^{-2}$ | 13,6 |

Auf Grund der angeführten Ergebnisse können wir schließen, daß in den von uns untersuchten Fällen das Anwachsen der Konzentration gar

Tabelle 4. Fluorescein in Glycerin.

| $c$ | $p$ | $c$ | $p$ |
|---|---|---|---|
| $4 \cdot 10^{-8}$ | 38,5 | $5{,}7 \cdot 10^{-4}$ | 18,7 |
| $1 \cdot 10^{-7}$ | 38,3 | $8{,}2 \cdot 10^{-4}$ | 15,3 |
| $5 \cdot 10^{-7}$ | 36,3 | $1{,}1 \cdot 10^{-3}$ | 13,8 |
| $1 \cdot 10^{-6}$ | 37,3 | $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 11,1 |
| $3 \cdot 10^{-6}$ | 36,0 | $2{,}5 \cdot 10^{-3}$ | 8,3 |
| $7{,}4 \cdot 10^{-6}$ | 34,0 | $3{,}6 \cdot 10^{-3}$ | 5,2 |
| $1{,}5 \cdot 10^{-5}$ | 34,0 | $6{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 2,4 |
| $4{,}0 \cdot 10^{-5}$ | 32,0 | $9{,}0 \cdot 10^{-3}$ | 1,5 |
| $1{,}0 \cdot 10^{-4}$ | 29,0 | $1{,}4 \cdot 10^{-2}$ | 0,2 |
| $3{,}3 \cdot 10^{-4}$ | 23,0 | | |

[1]) S. J. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.
[2]) F. Weigert, Verh. d. D. Phys. Ges. (3) **1**, 100, 1920.

nicht oder nur depolarisierend wirkt in Übereinstimmung mit den theoretischen Vorstellungen über den Ursprung der Polarisation der Fluoreszenz [1]).

Die Messungen der Depolarisation in Fluorescein-Glycerinlösungen ergaben die in der Tabelle 4 zusammengestellten Zahlen.

Ein Vergleich dieser Zahlen mit den Angaben über die Auslöschung der Fluoreszenz in Fluorescein-Glycerinlösungen zeigt, daß eine rasche Verminderung von $p$ wesentlich früher beginnt als die Auslöschung, woraus man schließen kann, daß nicht jeder Stoß zwischen den Farbstoffmolekeln, der zur Depolarisation führt, auch auslöschend wirkt.

## Zusammenfassung.

1. Das Spektralphotometer von König-Martens kann ohne jegliche Veränderung am Instrument als Spektralpolarimeter gebraucht werden.

2. Es ist die Unabhängigkeit des Polarisationsgrades von der Wellenlänge der Fluoreszenzbande in einigen Fällen nachgewiesen.

3. Die Lösungen von Fluorescein in Wasser und in Methylalkohol zeigen keine merkliche Polarisation bei großen Konzentrationen.

4. Die Depolarisation von Fluorescein in Glycerin und Erythrosin in Wasser in konzentrierten Lösungen wurde untersucht.

Diese Arbeit wurde im Moskauer Institut der Physik und Biophysik ausgeführt. Dem Direktor desselben, Herrn Prof. P. P. Lasareff, bin ich für immerwährendes Interesse an dieser Arbeit zum herzlichsten Dank verpflichtet.

---

[1]) S. J. Wawilow und W. L. Lewschin, ZS. f. Phys. **16**, 146, 1923; W. L. Lewschin, ebenda **32**, 307, 1925.

# Die Veränderlichkeit des Sternlichts.

Von **J. Perez del Pulgár** in Madrid.

Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1925.)

**Unter Beachtung der Relativbewegung einer Lichtquelle zum Medium ergibt sich aus den Maxwellschen Gleichungen ohne Zuhilfenahme neuer Hypothesen für einen sehr entfernten Beobachter eine periodisch veränderliche Lichtstärke. Diese Schwankung erweist sich identisch mit den wirklich beobachteten Schwankungen mehrerer Klassen von veränderlichen Sternen.**

Es sei $F$ (Fig. 1) eine leuchtende Fläche von sehr geringer Ausdehnung. Wir können sie als ein polarisiertes Blättchen betrachten. Wird sie elektrisch oder magnetisch polarisiert, so entsteht rings um sie herum ein elektromagnetisches Feld. Und wenn wir sie in ein Medium eingebettet denken, dessen Konstanten $\varepsilon$ und $\mu$ sind, so entstehen im Punkte $P$ ihres Feldes elektrische und magnetische Vektoren von der Stärke

$$\mathfrak{E} = \varepsilon E, \qquad B = \mu H.$$

Die Werte von $E$ und $H$ hängen ab

a) von der Stärke der Polarisation des Blattes $F$,

b) von der relativen Lage des Punktes $P$ zu $F$.

Angenommen, die Polarisation ändere sich eine gewisse Zeit hindurch periodisch. Dann liefern uns die Maxwellschen Gesetze zwei Gleichungen für $E$ und $H$, aus welchen man die sogenannten d'Alembertschen Funktionen erhält, mit welchen bewiesen wird, daß die Punkte $B = \text{Const}$ (Wellenfront) sich mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{\varepsilon\mu}}$ in dem Medium ausbreiten. Die Lichtquelle ist also von konzentrischen Wellenflächen umgeben, welche in allen Hypothesen irgend „etwas" sind.

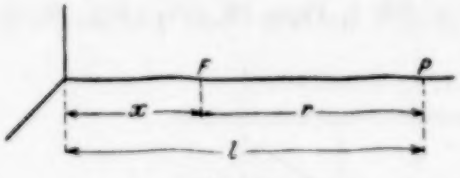



Fig. 1.

Gesetzt nun, daß eine Kraft außerhalb dieses ganzen Systems auf $F$ einwirke, indem sie ihm eine plötzliche Verschiebung erteile. Es entstehen dann zwei Fragen:

a) Folgen die bereits ausgesandten Wellen der Bewegung der Quelle? Und wenn ja, geschieht das so, als ob sie mit der Quelle ein starres oder ein elastisches System bildeten?

b) Nach welchem Gesetz erfolgt die Ausbreitung, relativ zu $F$ von jenen Wellen, welche während der Bewegung von $F$ ausgehen?

Die folgenden Zeilen enthalten den Versuch, diese zwei Probleme zu lösen[1]).

Die Aufstellung des Problems ist nicht neu. Man kann es in allen Werken über die Theorie der Elektronen finden. Vgl. z. B. M. Abraham, Elektromagnetische Theorie der Strahlung, besonders S. 58 unter „Wellenstrahlung einer bewegten Punktladung". E. Wiechert[2]) und A. Liénard[3]) haben die Gesetze dieses Phänomens zuerst aus den beiden Maxwellschen Gleichungen hergeleitet.

Nur scheint es mir, daß in der klassischen Theorie stets von Anfang an ein kleiner Fehler gemacht wird, welcher sich schon bei Hertz-Heaviside in den beiden Gleichungen für ein bewegtes Medium findet. Man setzt die Gleichungen als für alle Fälle gültig voraus, während mir scheint, daß man drei Fälle der Bewegung streng auseinanderhalten muß.

a) Der Beobachter allein ist in Bewegung relativ zum Medium und zum Elektron, die beide relativ zueinander ruhen. In diesem Falle und nur in diesem Falle sind die Fundamentalgleichungen von Hertz-Heaviside für den massefreien Raum gültig. Wir können sie schreiben:

$$\operatorname{rot} B = \varepsilon\mu \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\varepsilon\mu}{c} (v \operatorname{grad}) E,$$

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\varepsilon\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{\varepsilon\mu}{c} (v \operatorname{grad}) H.$$

b) Das Elektron allein bewegt sich relativ zum System: Medium und Beobachter, welche sich zueinander nicht bewegen. Dann lauten die Gleichungen

$$\operatorname{rot} B = \frac{\varepsilon\mu}{c} \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{1}{c} (v \operatorname{grad}) E,$$

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\varepsilon\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t} - \frac{1}{c} (v \operatorname{grad}) H.$$

[1]) Die Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung gleichen in mancher Hinsicht der Theorie, welche M. La Rosa im Anschluß an die Ritzsche Lichttheorie entwickelt hat (Lincei Rend. (5) **32** [1], 590, 1923 und (6) **1**, 51, 1925; Cim. (N. S.) **1**, 49, 1924). Jedoch ist zu bemerken, daß meine Theorie ihre Resultate ohne irgend eine neue Hypothese ganz allein aus den Maxwellschen Gleichungen ableitet.

[2]) E. Wiechert, Lorenz-Festschrift, Arch. néerl. **5**, 549, 1900.

[3]) A. Liénard, Eclair. électr. **16**, 5, 53, 106, 1896.

c) Das Medium allein bewegt sich relativ zum Elektron und Beobachter. Dann sind die Gleichungen

$$\operatorname{rot} B = \frac{\varepsilon\mu}{c}\frac{\partial E}{\partial t} - \frac{\varepsilon\mu - 1}{\varepsilon\mu}(v\,\operatorname{grad})\,E,$$

$$\operatorname{rot} E = -\frac{\varepsilon\mu}{c}\frac{\partial H}{\partial t} + \frac{\varepsilon\mu - 1}{\varepsilon\mu}(v\,\operatorname{grad})\,H.$$

Über die Herleitung dieser Gleichungen vergleiche Anales de la Asociacion de Ingenieros, Madrid **3**, 482, 1924. Der Fall der Elektronentheorie ist b). Wenn man die Hertz-Heavisideschen Formeln verbessert, indem man die obigen Gleichungen b) zum Ausgangspunkt nimmt, so findet man eine neue, etwas veränderte Theorie des Elektrons, z. B. in einem Medium, wo $\varepsilon = \mu = 1$ ist, werden die Hertzschen Ellipsoide immer zu Kugeln; eine Bewegung des Mediums allein (Versuche von Michelson) ist in keiner Weise bemerkbar.

Wir geben jetzt die Lösung unseres Problems.

Die Bewegung der Lichtquelle sei definiert durch die Gleichungen

$$x = \varphi(t); \quad v_q = \varphi'(t); \quad j_q = \frac{d^2x}{dt^2} = \varphi''(t). \tag{1}$$

Falls die Konstanten $\varepsilon = \mu = 1$ sind, geben die Maxwellschen Gleichungen für einen Punkt $P$ im Abstand $r$

$$\left.\begin{aligned} c\operatorname{rot} H &= \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial E}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial t}, \\ c\operatorname{rot} E &= -\frac{\partial H}{\partial t} - \frac{\partial H}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial t}. \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

Wir bilden jetzt das rot der ersten und die Ableitung nach der Zeit von der zweiten Gleichung, beachten, daß auch $\frac{\partial r}{\partial t}$ eine Funktion der Zeit ist, eliminieren $E$ und finden

$$\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} + (v^2 - c^2)\frac{\partial^2 H}{\partial r^2} + 2\frac{\partial r}{\partial t}\frac{\partial^2 H}{\partial r\,\partial t} + \frac{\partial H}{\partial r}\frac{\partial^2 r}{\partial t^2} = 0. \tag{3}$$

Es ist leicht zu zeigen, daß diese Gleichung eine Lösung hat von der Form

$$H = \Phi[r - \varphi(t - K)], \tag{4}$$

wo $\Phi$ und $\varphi$ willkürliche Funktionen sind, welche nur der Bedingung genügen müssen

$$\frac{\partial r}{\partial t} = c \pm \varphi'(t - K), \tag{5}$$

und $K$ eine konstante Größe ist.

Aber diese Lösung ist nur für stationäre Zustände gültig. Um die vorübergehenden Zustandsänderungen zu untersuchen, machen wir in (3) $\frac{\partial H}{\partial t} = 0$ und integrieren zwischen $t$ und $t_0$ und zwischen $r$ und $r_0$: so erhalten wir die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Welle, welche von der sich relativ zum Medium bewegenden Lichtquelle ausgesandt wird. Die Gleichung (3) wird

$$\frac{\partial^2 H}{\partial r^2}(c^2 - v^2) = \frac{\partial H}{\partial r}\frac{\partial r}{\partial t} \tag{3a}$$

oder, indem man $\frac{\partial H}{\partial r} = M$ setzt,

$$\frac{\frac{\partial M}{\partial r}}{M} = \frac{\frac{\partial v}{\partial t}}{c^2 - v^2} = a. \tag{6}$$

Da $r$ von $t$ im ersten Gliede unabhängig ist, so ist $a = \text{Const}$. Die Lösung der zwei Gleichungen (6) ist

$$H = A e^{a[r - \varphi(t-K)]}, \tag{7}$$

$$v_a = \frac{\partial r}{\partial t} = c\,\mathrm{tg\,hyp}\,.\,ac(t - t_0). \tag{8}$$

Darin ist $v_a$ die relative Geschwindigkeit zwischen der Lichtquelle und der Wellenfront im Punkte $P$, also die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle relativ zur Lichtquelle; $t - t_0$ ist die Zeit vom Anfang der Bewegung der Lichtquelle bis zur Ankunft der Erregung im Punkte $P$.

$$t - t_0 = \frac{r_0}{c} - \frac{1}{ac}\log_{\mathrm{nat}}\frac{1}{2}\left(1 + e^{2ac(t-t_0)}\right) = \frac{r_0}{c} + \eta, \tag{8a}$$

wo $\eta$ eine Zahl ist, die bei großen Werten von $r$ und folglich von $t - t_0$ nicht größer werden kann als

$$\frac{0{,}69}{ac}.$$

Wir schreiben $r_0$, weil es die Entfernung zwischen $F$ und $P$ im Moment $t_0$ bedeutet. Es folgt daraus, daß wir außer der Geschwindigkeit $v_0$ [Gl. (1)] der Lichtquelle drei verschiedene Geschwindigkeiten unterscheiden müssen:

a) die Geschwindigkeit eines Punktes, wo $H = \text{Const}$ ist, und welcher in einer Entfernung $r_0$ von der Lichtquelle liegt. Dieser Punkt bewegt sich gerade so wie die Lichtquelle, nur mit einer Verspätung von $r_0/c$:

also wenn im Moment $t$ die Geschwindigkeit der Lichtquelle $\varphi'(t)$ ist, so ist die des genannten Punktes

$$v_f = \varphi'\left(t - \frac{r_0}{c}\right).$$

Daraus folgt, daß in Gleichung (7) $K = r_0/c$ ist. Wir bezeichnen $v_f$ als die **Feldgeschwindigkeit**. Sie erfolgt relativ zum Nullpunkt der Koordinatenachsen.

b) Die Ausbreitungsgeschwindigkeit $v_a$ der Erregung oder der Welle relativ zu dem Punkt, wo sich die Lichtquelle befand im Moment $t_0$. Sie ist durch die Gleichungen (8) oder (8a) gegeben und wird bezeichnet als die **Wellengeschwindigkeit in ihrem Felde**. Sie ist im stationären Zustande gleich $c$, relativ zu dem Felde, in welchem sich die Welle befindet.

c) Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einer Welle in einem Punkte $P$, im Moment $t$, relativ zum Medium oder, wenn man will, den Koordinatenachsen. Wir werden sie mit $v$ bezeichnen, und aus (5), (8) und (8a) folgt, daß sie gleich

$$v = c \pm \varphi\left(t - \frac{r_0}{c}\right)$$

ist, also gleich der Summe der zwei anderen Geschwindigkeiten.

Diese Resultate kann man sich wie folgt erklären. In jeder Entfernung $r$ von der Lichtquelle und in jedem Zeitmoment $t$ hat das Feld eine Geschwindigkeit, welche gleich der Geschwindigkeit der Lichtquelle zur Zeit $t_0$ ist. Gesetzt, zur Zeit $t_0$ sei die relative Entfernung von $P$ gleich $r_0$ gewesen; die Geschwindigkeit ist $\varphi'(t_0)$.

Dann breitet sich diese Feldgeschwindigkeit von Punkt zu Punkt mit wachsender Geschwindigkeit aus, sie erreicht bald den Wert $c$ und kommt im Punkt $P$ an zu einer Zeit, welche merklich gleich $\frac{r_0}{c}$ ist. Im Moment $t$ ist also die Feldgeschwindigkeit im Punkt $P$ gleich $\varphi'\left(t - \frac{r_0}{c}\right)$ (indem wir $\varepsilon$ neben $r_0$ vernachlässigen). Da aber die Maxwellschen Gleichungen Punktgleichungen sind, so wissen wir, daß eine Schwingung oder irgend eine Erregung (beispielsweise eine Welle, die durch eine Änderung des elektrischen Polarisationszustandes in $F$ erzeugt wurde) sich mit der Geschwindigkeit $c$ in bezug auf ihr Feld ausbreitet, und folglich von einem Beobachter in $P$ empfangen wird mit der Geschwindigkeit

$$v = c + \varphi'\left(t - \frac{r_0}{c}\right).$$

Beschränken wir unsere Überlegungen auf den Fall, daß die Bewegungen der Lichtquelle klein sind gegen die Entfernung $FP$, so können wir diese Gleichung ersetzen durch die folgende[1]):

$$v = c + \varphi'\left(t - \frac{r}{c}\right). \tag{9}$$

Gleichung (9) gibt uns für ein ruhendes System mit hinreichender Annäherung das Gesetz der Ausbreitung des Lichtes von einer sehr fernen Lichtquelle, welche in einer schnellen Bewegung begriffen ist.

Bringen wir (9) auf die Form

$$\frac{d\left(t - \frac{r}{c}\right)}{\varphi'\left(t - \frac{r}{c}\right)} = -\frac{dt}{c},$$

so kann sie stets integriert werden. Es sei

$$\psi\left(t - \frac{r}{c}\right) - \psi\left(t_0 - \frac{r_0}{c}\right) = \frac{t - t_0}{c},$$

so folgt

$$v = ct + \Pi(t) = \varphi(t). \tag{10}$$

Die Gleichung (10) besagt in Übereinstimmung mit (4), daß $H = \text{const}$.

In dem besonderen Fall einer gleichmäßigen Bewegung der Lichtquelle ist $\varphi = x = \text{const}$ und für $v_e$ gilt

$$\frac{r - r_0}{t - t_0} = c - v_e \tag{11}$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der Versuche von Michelson.

Gleichung (10) beweist jedoch, daß zwei Wellen derselben Lichtquelle sich niemals einholen können.

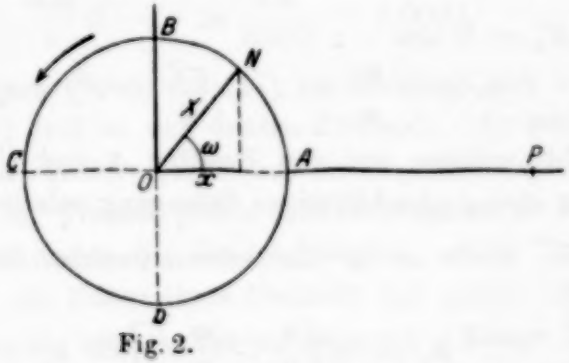



Fig. 2.

Man hat stets angenommen, daß die astronomischen Beobachtungen $\Pi = 0$ fordern. Wenn aber in den Gleichungen (1) $\varphi$ eine kreisförmige,

[1]) Diese Gleichung ist das Fundament der ganzen Theorie. Sie kann nach sehr verschiedenen Methoden abgeleitet werden.

elliptische, parabolische oder hyperbolische Bewegung darstellt, so findet man im Gegenteil eine sehr einfache Erklärung für die Veränderlichkeit des Lichtes von Sternen sehr kurzer Periode oder sehr kleiner Parallaxe.

Wir nehmen beispielsweise (Fig. 2)

$$x = X \cos \omega t. \tag{12}$$

Dann folgt aus (9) und (12)

$$\frac{c}{\omega} \frac{d\left(t - \frac{r}{c}\right)\omega}{\sin \omega\left(t - \frac{r}{c}\right)} = v\, dt.$$

Man kann diese Gleichung so transformieren

$$\frac{d\left[\pi - \omega\left(t - \frac{r}{c}\right)\right]}{\sin\left[\pi - \omega\left(t - \frac{r}{c}\right)\right]} = -\frac{v\omega}{c} dt,$$

woraus durch Integration folgt

$$\operatorname{tg}\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\omega}{2}\left(t - \frac{r}{c}\right)\right] = k_1 e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}, \tag{13}$$

wo

$$k_1 = \operatorname{tg}\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\omega}{2}\left(t_0 - \frac{r_0}{c}\right)\right]; \tag{14}$$

aus (13) ergibt sich

$$r = ct - \frac{\pi c}{\omega} + \frac{2c}{\omega} \operatorname{arc\,tg} k_1 e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}. \tag{15}$$

Diskussion: Für das Licht, das vom Punkte $A$ (Fig. 2) ausgesandt wird, ist $t_0 = 0$, $r_0 = 0$, $K = \infty$; $r = ct = c(t - t_0)$.

Für die Lichtwellen, die von $C$ ausgesandt werden, ist $t_0 = \frac{T}{2}$, für $r_0 = 0$ also $K_1 = 0$ und

$$r = ct - \frac{\pi c}{\omega} = ct - \frac{cT}{2} = c(t - t_0);$$

d. h. das Licht, welches von den Punkten $A$ und $C$ ausgesandt wird, breitet sich in streng gleichförmiger Bewegung relativ zum Zentrum der Kreisbahn aus. Nicht so für die anderen Punkte: für $B$ ist $t_0 = \frac{T}{4}$, wenn $r_0 = 0$,

$$K_1 = \operatorname{tg}\left[\frac{\pi}{2} - \frac{\omega}{2}\frac{T}{4}\right] = 1,$$

folglich ist der Weg, den eine von $B$ ausgehende Welle macht,

$$r = ct - \frac{cT}{2} + \frac{cT}{\pi} \operatorname{arc\,tg} e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}, \tag{16}$$

und ein Beobachter in $P$ hinreichend weit vom Bahnmittelpunkte erhält fast zu gleicher Zeit die von $B$ ausgehenden Wellen, wie die, welche die Lichtquelle aussendet, wenn sie sich in $C$ befindet.

Für $D$ ist

$$k_1 = -1 \quad \text{und} \quad r = ct - \frac{cT}{2} - \frac{cT}{\pi} \operatorname{arc\,tg} e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}.$$

Ein Beobachter in hinreichend großer Entfernung würde alles Licht, das während der ganzen Umlaufszeit ausgesandt wurde, in demselben Augenblick erhalten, wo er das Licht bekommt, das der Stern aussandte, als er sich in $C$ befand.

Allgemein ist für irgend einen Punkt $N$ der Bahn $t = \frac{T}{n}$ für $r_0 = 0$; $K_1 = \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right)$ und

$$r = ct - \frac{cT}{2} + \frac{cT}{\pi} \operatorname{arc\,tg}\left[\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right) e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}\right]. \tag{17}$$

D. h. das Licht breitet sich im allgemeinen nicht mit gleichmäßiger Geschwindigkeit aus. Aber wenn $(t - t_0)$ im Verhältnis zur Periode $T$ hinreichend klein ist, kann man praktisch $e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)} = 1$ setzen. Dann ist

$$r = c\left[t - \frac{T}{2} + \frac{T}{\pi}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right) = c\left(t - \frac{T}{n}\right)\right], \tag{18}$$

was so viel besagt, als daß praktisch das Licht sich mit gleichförmiger Geschwindigkeit ausbreitet.

Gesetzt z. B. $v \gtrless 100$ km/sec, dann genügt es, daß $t - t_0$ von der Größenordnung $T$ sei, damit

$$\frac{v\omega}{c}(t - t_0) \simeq \frac{2\pi}{3000} = 0{,}0021$$

wird, und der genaue Wert von (17) unterscheidet sich von dem angenäherten nach (18) erst in der dritten Dezimale. So erklärt sich, daß wir weder bei den Planeten, noch an den Jupitermonden, noch an den Doppelsternen großer Periode jemals Lichtschwankungen bemerkt haben, noch auch Schwankungen der Geschwindigkeit relativ zu ihrem Bahnmittelpunkt, weil die Dauer ihres Umlaufs viel größer ist als die Zeit, die das Licht braucht, um zu uns zu gelangen. Einige Beispiele dafür seien in umstehender Tabelle angeführt.

Im ungünstigsten Falle bei $\delta$ Equulei, wo $T = 14$ Jahren, $t - t_0 = 37$ Jahren ist, würde die Abweichung höchstens die zweite Dezimalstelle erreichen.

| Stern | Umlaufszeit $T$ | Lichtzeit $(t-t_0)$ |
|---|---|---|
| Jupitermonde . . . . . | 1, 3, 7, 10 Tage | 9 Minuten |
| $\alpha$ Centauri . . . . . | 88 Jahre | 4,35 Tage |
| Sirius . . . . . | 249 „ | 9,88 Jahre |
| $\delta$ Eridani . . . . . | 200 „ | 17,1 „ |
| $\eta$ Cassiopea . . . . . | 167 „ | 20,1 „ |
| Procion . . . . . | 39 „ | 13,9 „ |
| $p$ Ophiucus . . . . . | 88,39 „ | 25 „ |
| $\varkappa$ Pegasi . . . . . | 11,42 „ | 11 „ |
| $\gamma$ Virginis . . . . . | 120 „ | 32 „ |

Man kann eine graphische Konstruktion ausführen, welche die Schwankungen des Lichtes angibt, die ein Beobachter in irgend einer gegebenen Entfernung von einem Stern bemerken muß.

Zu beiden Seiten des Punktes $C_1$ (Fig. 3) auf einer Geraden wählt man zwei Abstände als $\frac{cT}{2}$. Wenn $A_1$ der Punkt ist, in welchem das Licht, das in $A$ (Fig. 2) ausgesandt wurde, im Moment $t$ ankommt, so werden

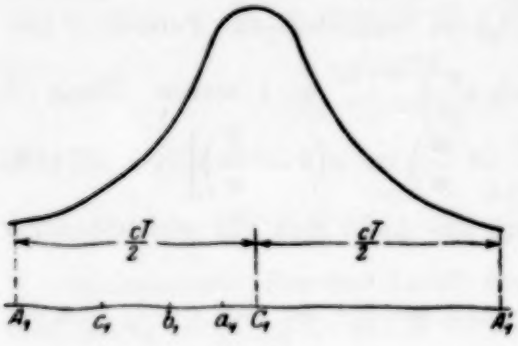



Fig. 3.

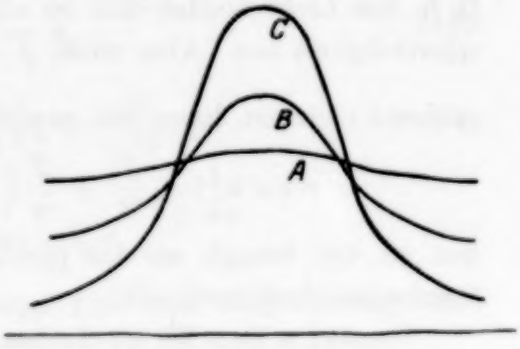



Fig. 5.

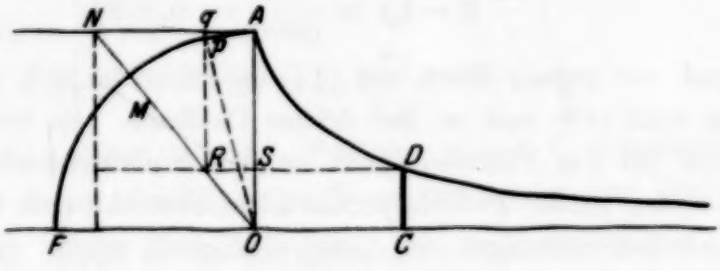



Fig. 4.

$C_1 A_1$ (Fig. 3) die Punkte sein, wo sich zu derselben Zeit $t$ die Wellen befinden, die von $C$ und bei der Wiederankunft in $A$ (Fig. 2) ausgesandt wurden.

Gleichung (16) oder allgemeiner (17) geben die Entfernung, bis zu welcher das Licht zur Zeit $t$ gelangt, das zur Zeit $T/n$ ausgesandt wurde.

Man erhält so eine Reihe von Punkten $a_1, b_1, c_1, \ldots$, welche zu verschiedenen Werten $T/n$ gehören. Nehmen wir nun als Abszissen die Zeiten und als Ordinaten die reziproken Werte der Strecken $a_1 C_1, a_1 b_1, b_1 c_1, \ldots$, so erhalten wir eine Kurve, welche die Schwankungen des Lichtes darstellt.

Statt die Lage der Punkte $a_1, b_1, c_1, \ldots$ zu berechnen, kann man sie auch graphisch ermitteln.

Es sei (Fig. 4) $OA = 1$. Auf der $x$-Achse tragen wir die Zeiten auf, so daß $x = \frac{v\omega}{c}(t - t_0)$ und die zugehörigen $y = e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)} = e^{-x}$ seien; dann erhalten wir die Kurve $AD$.

Der Kreisbogen mit $OA$ um $O$ gibt uns $AF = \frac{\pi}{2}$ und $FM = \frac{\pi}{n}$, dann ist die Tangente $AN = \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right)$. Es sei dann

$$OC = \frac{v\omega}{c}\left(t - \frac{T}{n}\right) \quad \text{und} \quad CD = e^{-\frac{v\omega}{c}\left(t-\frac{T}{n}\right)},$$

so folgt

$$Aq = SR = OS \operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right) = OS \cdot AN = CD \cdot AN$$

und

$$Ap = \operatorname{arc\,tg} Aq = \operatorname{arc\,tg}\left[\operatorname{tg}\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right)\right] e^{-\frac{v\omega}{c}(t-t_0)}.$$

Nimmt man nun die gerade gerichtete Strecke $Ap$ zu beiden Seiten von $c$ (Fig. 3), so haben wir den Punkt relativ zu $c$, wo die Welle sich befindet, welche $T/n$ Sekunden nach dem Durchgang des Sterns durch $A$ von dem Stern ausgesandt wurde.

In dieser Weise erhält man die Kurven Fig. 5 ($A$, $B$, $C$).

Für kleine Entfernungen ($A$) wird die Lichtstärke nahezu konstant, für große erhält man starke Schwankungen ($B$ und $C$).

Ähnlich kann man die Kurven für die Lichtstärke für elliptische [1]) Bahnen finden, welche mit der veränderlichen Geschwindigkeit durchlaufen werden, wie es die Keplerschen Gesetze verlangen. Wenn der Beobachter sich in der Verlängerung einer großen Achse befindet, so wird die Kurve symmetrisch (Fig. 6, $AB$), aber die Scheitelkrümmung ist anders, wenn der Beobachter sich an der Seite des Perihels ($A$), anders, wenn er sich an der Seite des Aphels befindet ($B$). Eine ganze Reihe veränderlicher Sterne ist uns bekannt, deren Licht nach dieser Kurve schwankt.

[1]) Die analytische Behandlung dieses Falles ist zu kompliziert. In Ann. d. Ing. **7**, 577, 1924, habe ich eine sehr einfache graphische Methode vorgeschlagen.

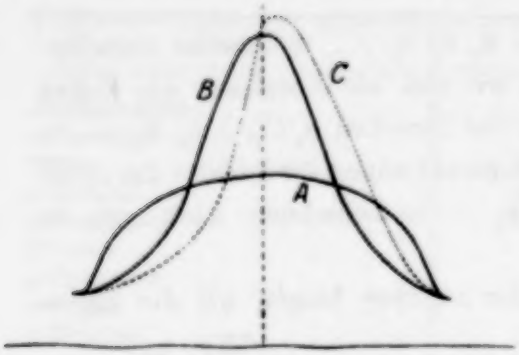



Fig. 6.

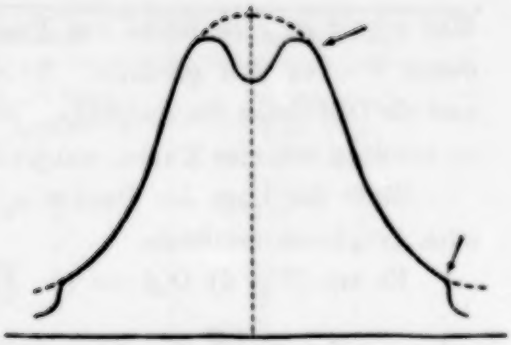


Fig. 7.

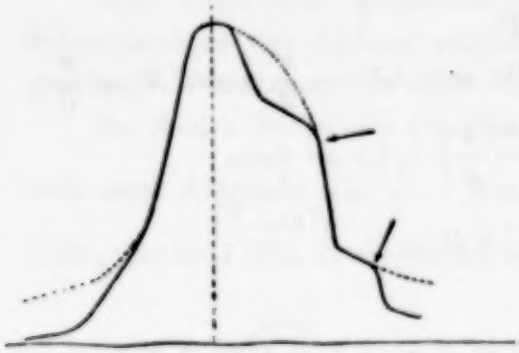


Fig. 8.

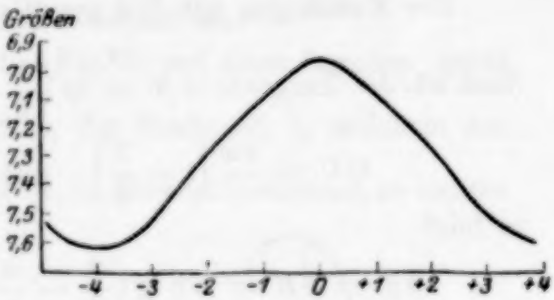



Fig. 9. ζ Geminorum.

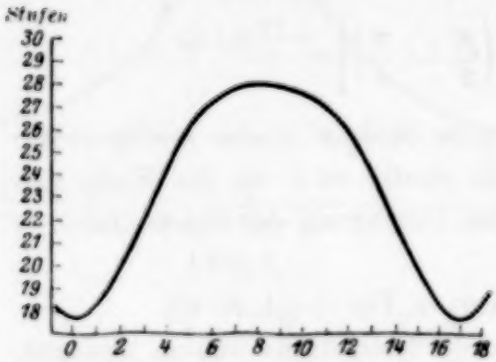



Fig. 10. W Virginis.

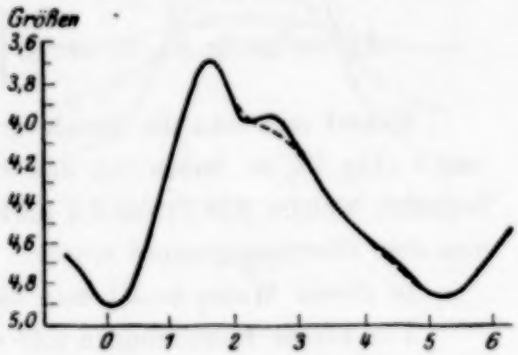



Fig. 11. δ Cephei.

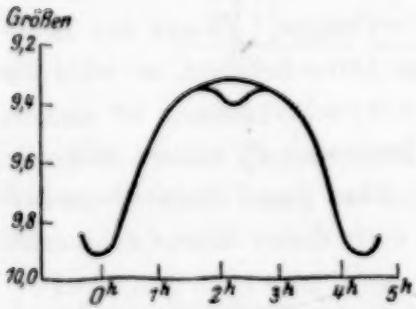



Fig. 12. *U* Pegasi.

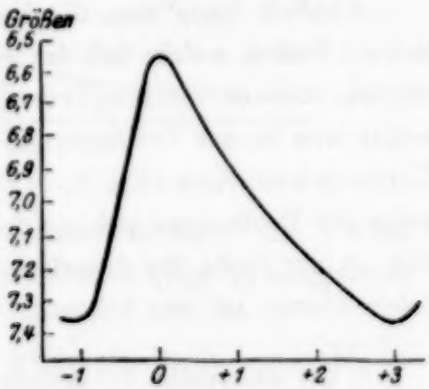



Fig. 13. *S. U.* Cygni.

Wenn aber der Beobachter sich in der Verlängerung der kleinen Achse befindet, wird die Kurve unsymmetrisch. Die Berechnung ergibt die Kurve 6 *C*. Findet zweimal in der Periode eine Finsternis statt, so bekommt man die Kurve Fig. 7 und 8.

Vergleicht man damit die Kurven Fig. 9 bis 13 welche die beobachteten Lichtstärken verschiedener Sterne darstellen, so ist die Ähnlichkeit nicht zu verkennen [1]). Die Theorie ist also imstande, vollkommene Rechenschaft von der Veränderlichkeit des Sternlichts in großen Entfernungen zu geben. Sie gibt sogar Rechenschaft von gewissen kleinen Nebenschwankungen der Lichtstärke, die in den Kurven 7 und 8 durch Pfeile angedeutet sind.

Für parabolische und hyperbolische Bahnen darf man ganz analoge Lichtschwankungen erwarten, wie bei den Nova.

Eine vollständige Entwicklung dieser Theorie, mit der ich mich eben beschäftige, mit Hinzunahme der spektroskopischen Beobachtungen (in welchen sich aber von diesen Schwankungen wegen der großen Dauer der Periode im Verhältnis zur Schwingungszeit des Lichtes nichts zeigt) könnte über die Bahnelemente der veränderlichen Sterne und ihre Entfernung Aufschluß geben, welche sich sogar nach dieser neuen Methode rechnen ließe, die ja gerade für den Fall kleiner Perioden bei großer Entfernung anwendbar ist.

Madrid, 30. Oktober 1924.

---

[1]) Es sind besonders zu vergleichen Fig. 7 mit Fig. 12, 6 *A* mit 10, 6 *B* mit 9, 6 *C* mit 13, 8 mit 11.

# Zu einem Einwand gegen die axialen galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen.

Von **A. Sellerio** in Palermo.

(Eingegangen am 20. April 1925.)

**Vor einigen Jahren wurden obengenannte Effekte gefunden, indem man Wismutplatten nicht wie gewöhnlich senkrecht, sondern parallel zum Felde aufstellte. Der Einwand, diese Effekte seien nur durch mangelhafte Feldanordnung hervorgerufen, wird hier als nicht stichhaltig erwiesen.**

1. In einem kürzlich erschienenen Buche über die dem Halleffekt verwandten Erscheinungen streift Prof. L. L. Campbell[1]) flüchtig das axiale galvanomagnetische Phänomen, das von Prof. La Rosa und mir[2]) im Jahre 1920 entdeckt ist, und erhebt Zweifel an der Realität dieser Erscheinung. Er vermutet, daß es sich immer um den gewöhnlichen Halleffekt handelt, der durch eine mangelhafte Anordnung des magnetischen Feldes hervorgerufen ist. Natürlich erstrecken sich dann diese Zweifel auch auf die anderen Erscheinungen, welche ich in der Folgezeit beobachtet habe[3]). Wenn Herr Campbell, welcher nur die beiden ersten naturgemäß sehr kurzen Mitteilungen in den Comptes Rendus zitiert, auch meine anderen Arbeiten, besonders IIa und III gelesen hätte, so glaube ich, daß er auch seine Meinung geändert haben würde.

Weit davon entfernt, hier persönliche Fragen in den Vordergrund zu rücken, habe ich es doch für nötig gehalten, auf diesen Punkt einzugehen; denn es besteht die Gefahr, daß man sich unter dem Einfluß des Campbellschen Buches von einem Untersuchungsgebiete abwendet, das mir sehr fruchtbar zu sein scheint. Um den Leser in die Materie einzuführen, werde ich einige Worte darüber sagen.

---

[1]) L. L. Campbell, Galvanomagnetic and Thermomagnetic Effects. London, Longmans, 1923.

[2]) M. La Rosa et A. Sellerio, Effet galvanomagnétique parallèle aux lignes de force et normal au courant. C. R. **170**, 1447, 1920.

[3]) Vollständige Literatur: II. Analyse de trois effets galvanomagnétiques. C. R. **170**, 1570, 1920; IIa. Analisi di tre effetti galvanomagnetici. Conferma di un nuovo effetto. Cim. **20**, 51—94, 1920; III. Indagini sulla natura di alcuni effetti galvanomagnetici. Cim. **22**, 119—150, 1921; IV., V., VI. C. R. 21 nov. 1921; 19 déc. 1921; 30 oct. 1922; VII. Étude des quatre effets galvano- et thermomagnétiques généralisés, sur un même échantillon métallique. Ann. de phys. 1923, 288—315. Außerdem kann man zu diesen Veröffentlichungen rechnen: VIII. Effetto galvanomagnetico di nuovo tipo. Lincei Rend. 1. Juni 1923. Dieser Effekt stellt sich als eine Umkehrung des axialen dar.

Wenn man eine Hallsche Platte[1]) senkrecht zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes aufstellt, so erhält man den klassischen galvanomagnetischen Effekt, welchen ich den transversalen nenne. Da die sekundären Elektroden senkrecht zum Felde liegen, hat man — mit mehr oder weniger Erfolg — versucht, diesen Effekt durch eine elektromagnetische Wirkung auf die Elektronen des Leiters gemäß dem Gesetz von Laplace zu erklären[2]).

Indessen findet man mit einer Platte aus Wismut oder Tellur gleichfalls einen Effekt, den ich einen axialen nenne, wenn die Platte und die sekundären Elektroden parallel den Kraftlinien des magnetischen Feldes sind. Diese Erscheinung ist überraschend, weil man nicht einfach die Erklärung im Laplaceschen Gesetz suchen kann; denn wenn man an der Elektronenleitung festhält, müßten bei diesem Versuch die Elektronen durch das magnetische Feld längs des Feldes verschoben werden. Das erscheint paradox; aber man weiß sehr wohl, daß auch der gewöhnliche Halleffekt, an dem niemand zweifelt, gerade die Hauptschwierigkeit für die Elektronentheorie der Metalle ist. Daher darf man nicht in Erstaunen geraten, wenn die axialen Erscheinungen, die, wie ich gezeigt habe (III), Anisotropieeffekte sind, sich den heutigen Elektronentheorien nicht einordnen lassen.

2. Abgesehen von allen Theorien scheint es mir, daß man auf experimentellem Boden die axialen Erscheinungen nicht leugnen kann, und ich werde hier auf die Gründe dafür eingehen.

a) Alle Versuche wurden bisher mit einem horizontalen Weissschen Magneten mit ebenen Polschuhen von 7 cm Durchmesser in 2,5 bis 3,5 cm Entfernung voneinander ausgeführt. Die Hallschen Platten waren, damit verglichen, recht klein und in der Mitte des Feldes angeordnet. Sie befanden sich also in einem gleichförmigen Felde (III, S. 145). Wenn bei der Untersuchung des axialen Effekts die sehr dünne Platte horizontal angeordnet ist, so befindet sie sich, da das Joch des Weissschen Magnets horizontal liegt, jedenfalls in einer Symmetrieebene des magnetischen Feldes. Sie ist also von den Kraftlinien gestreift und es kann kein transversaler (oder klassischer) Halleffekt entstehen.

[1]) Das heißt eine gewöhnlich rechtwinklige Platte mit ihren beiden primären Elektroden, welche den Strom zuführen, und ihren sekundären Elektroden, welche die Verbindung mit dem Galvanometer herstellen.

[2]) Hiervon stammt die Bezeichnung: Elektromagnetische Effekte zweiter Art, welche Prof. Corbino allen Erscheinungen der Hallschen Art beigelegt hat.

b) Wenn man die Platte parallel im Felde verschob, so änderten sich die Wirkungen nicht (II, S. 60 u. 69; III, S. 145). Das Gegenteil würde der Fall sein, wenn das Feld nicht gleichförmig wäre. Diese Gleichförmigkeit, wovon ich mich auch mit einer Leducschen Spirale überzeugt hatte (III, S. 145), ist bei den Versuchen im Jahre 1922 sorgfältig in einem zylindrischen Raume von 6 cm Durchmesser kontrolliert worden.

c) Es gibt Platten (III, S. 145, Wismut; VIII, S. 551), welche horizontal ($\varphi = 0$) im Weissschen Magnetfelde angeordnet keinen galvanomagnetischen Effekt, dagegen in vertikaler Lage ($\varphi = 90^0$) einen Maximaleffekt ergeben haben. Das beweist schon, daß das magnetische Feld horizontal ist. Aber dann, falls überhaupt kein axialer Effekt existiert, müßte man, wenn man die genannten Platten durch andere in der gleichen horizontalen Lage ($\varphi = 0$) ersetzte, immer einen Effekt Null finden.

Keineswegs. Um den galvanomagnetischen Effekt zum Verschwinden zu bringen, muß man allgemein die Platte um einen Winkel $\varphi_0$ gegen die Lage $\varphi = 0$ neigen, der sich mit der Art der Platte und der Intensität des Feldes stark ändert. — Und es handelt sich nicht um kleine Variationen. Neben $\varphi_0 = 0$ (Fehlen des axialen Effektes) habe ich Platten mit $\varphi_0 = 15^0$, $\varphi_0 = 40^0$ usw. gehabt (III, S. 145; VII usw.).

Das beweist, daß es zwei Effekte gibt, den klassischen oder transversalen und den neuen oder axialen, welche bei den verschiedenen Platten in verschiedenen Stärkeverhältnissen auftreten. Daraus folgt in der Tat (II und IIa) eine sinusartige Funktion des Winkels $\varphi$, welche für eine Neigung $\varphi_0$ Null wird, die sich von Fall zu Fall ändert.

d) Wiederholen wir den Hallschen Versuch mit einer runden Platte (einem Geldstück) unter verschiedenen Bedingungen, indem wir jedesmal die vier Elektroden in neuen Lagen auf dem Rande der Platte anbringen. Man findet dann immer fast denselben Effekt, d. h. die gleiche Hallsche Konstante $R$[1]). Wenn man einen analogen Versuch für den axialen Effekt ausführt, so muß man völlig verschiedene Resultate erwarten; denn der axiale Effekt ist ein Effekt der Anisotropie. Die Resultate (III, S. 136 usw.) waren vollkommen in Übereinstimmung mit den Voraussagungen.

Dies sind nach meiner Ansicht vollgültige Beweise.

---

[1]) Vgl. z. B. Ettinghausen und Nernst, Über das Hallsche Phänomen. Nachtrag. Wien. Ber. **94**, 608, 1886. Wenn die Platte vollkommen isotrop wäre, müßte man genau den gleichen Wert von $R$ erhalten.

Übrigens kann ich nur wünschen, daß man meine Versuche wiederholt und vervollständigt (Vorschläge, vgl. III, S. 148).

3. Es ist noch zu bemerken, daß es sich bei all diesem immer um die „reine" Effekte handelt, d. h. um galvanomagnetische Effekte, die befreit von Störungen oder Unsymmetrie in bezug auf den Sinn des Feldes sind[1]). Diese Störung ist auch (bei einer gut vorbereiteten Platte) eine Wirkung der Anisotropie, aber sie ist doch von anderer Art. Man kann in der Tat theoretisch Fälle betrachten, wo die Störung fortbesteht und der axiale Effekt verschwindet, und umgekehrt (III, S. 125 bis 127). Das ist auch mit den Versuchen in Übereinstimmung[2]).

Die Rolle, welche die Anisotropie bei den Metallen spielt, ist so groß, daß man, statt über die axialen Effekte in Zweifel zu geraten, lieber seine Aufmerksamkeit auf die Voraussagung und Untersuchung anderer Neuerscheinungen richten sollte. Zum Beispiel dachte man, indem man die Anisotropie nicht beachtete, immer, daß kein galvanomagnetischer Effekt senkrecht zum Magnetfelde existieren könnte, wenn der Strom parallel zum Felde fließt[3]). Dieser Effekt existiert dennoch wirklich (VIII).

Ich will mit einigen Worten über eine noch nicht veröffentlichte Arbeit schließen, welche sich in diesen Anschauungen bewegt. Im Jahre 1920 nahm ich an (IIa, S. 87), daß die thermoelektrische Kraft, welche bekanntlich durch das magnetische Feld beeinflußt wird, nach einer Funktion mit der Periode $\pi$ variieren könnte, wenn das untersuchte Stück seine Orientierung zu den Kraftlinien änderte. Versuche dieser Art scheinen schwer realisierbar zu sein, aber es war möglich, die Schwierigkeiten durch eine geistreiche Methode zu überwinden, welche schon vorher von Prof. La Rosa[4]) angewendet worden war. Diese Arbeit ist im Jahre 1922 ausgeführt[5]); ihre Resultate stimmten mit unseren Voraussagungen überein.

[1]) Es genügt, wie man weiß, das Feld umzukehren und das Mittel aus beiden Beobachtungen zu nehmen.

[2]) Es ist bemerkenswert, daß H. Lenz bei seinen kürzlich angestellten schönen Versuchen über den Halleffekt im Diamanten unter der Wirkung des Lichts (Phys. ZS. **25**, 435, 1924) keine Unsymmetrie bei Feldkommutierung hat finden können. Da der Diamant ein Kristall des regulären Systems ist, verhält er sich in bezug auf den Halleffekt wie ein isotroper Körper, im Gegensatz zum Wismut, das dem hexagonalen System angehört.

[3]) K. Baedeker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1911, S. 95.

[4]) M. La Rosa, Potere termoelettrico e resistenza del bismuto nel campo magnetico. Cim. **18**, 32, 1919.

[5]) Durch Dr. G. Rutelli, damals Student der Physik.

# Über das Verdampfen von Elektronen.

Von N. v. Raschevsky in Pittsburgh, Pa.

(Eingegangen am 6. April 1925.)

Betrachtet man die Elektronen außerhalb des festen Körpers als ein ideales Gas, so erhält man für den Termionenstrom stets einen Ausdruck von der Form

$$i = A e^{-b/T} T^a,$$

wobei $a$ von den Annahmen abhängt, welche man über das Verhalten der Elektronen innerhalb des festen Körpers macht. Es ergibt sich, daß $a = 2$ nur im Falle der Vernachlässigung der Wärmekapazität der inneren Elektronen erhalten wird, und daher stets nur als Annäherung gelten kann. $a = 1/2$ ergibt sich bei der Annahme von freien Elektronen im Körper, sowohl bei klassischer, wie bei quantentheoretischer Behandlung des Problems. — Es wird ferner der Fall untersucht, daß die Elektronen im festen Körper ein Raumgitter bilden; und auch der Fall, daß sie sich auf einer oder mehreren gequantelten Bahnen bewegen.

1. Betrachtet man die Emission von Elektronen von erhitzten Körpern als einen Prozeß, welcher der Verdampfung wesensgleich ist, so wird man durch direkte Anwendung der bekannten thermodynamischen Formel sofort zum Ausdruck

$$p = \text{konst}\, T^{-(c-c_p)/R} e^{-b/T} \tag{1}$$

geführt. Dabei bedeuten: $p$ den Druck der äußeren Elektronen, $T$ die absolute Temperatur, $c$ die Wärmekapazität der inneren Elektronen, $c_p$ die Wärmekapazität der äußeren (Elektronengas) bei konstantem Druck, $R$ die Gaskonstante und $b$ eine der Verdampfungswärme proportionale Konstante.

Nun ist jedenfalls der Druck des Elektronendampfes nicht direkt meßbar. Man gelangt aber sofort von (1) zu dem Ausdruck einer direkt meßbaren Größe — des Termionenstromes (Sättigungsstrom) — durch Benutzung der Relation

$$p = n_0 k T, \tag{2}$$

welche den Druck mit der Konzentration $n_0$ verknüpft ($k =$ Boltzmanns Konstante) und ferner der Relation [1])

$$i = \sqrt{kT/2\pi m}\, \varepsilon n_0 \tag{3}$$

($m =$ Elektronenmasse), welche den Termionenstrom $i$ durch die Konzentration und die Elektronenladung $\varepsilon$ ausdrückt.

Aus (2) und (3) ergibt sich sofort ein Ausdruck von der Gestalt

$$i = A T^a e^{-b/T} \tag{4}$$

mit

$$a = -(c - c_p)/R - \tfrac{1}{2}. \tag{5}$$

[1]) O. W. Richardson, Emission of Electricity from hot bodies, 2. ed., S. 31, 1921.

Da ferner der Elektronendampf sicher als einatomig zu behandeln ist, hat man

$$c_p = 5/2\,R \tag{6}$$

zu setzen, und erhält also

$$a = 2 - c/R. \tag{7}$$

Daraus aber folgt, daß man $a = 2$ dann und nur dann erhält, wenn man $c = 0$ setzt [1]).

Nun hat aber O. Richardson durch thermodynamische Betrachtungen plausibel zu machen versucht, daß im Ausdruck (4) für den Termionenstrom $a = 2$ zu setzen ist [2]).

Dasselbe Resultat erhält er auch als Näherung bei der kinetischen Behandlung des Problems durch Anwendung der Quantentheorie und durch Annahme von freien Elektronen [3]). Dabei wird die Quantentheorie in der Form angewendet, wie sie von W. Keesom für ideale Gase ausgearbeitet wurde.

Zu demselben Resultat ($a=2$) kommen neuerdings auch S. Dushman [4]) und S. Roy, letzterer von der Annahme ausgehend, daß die Elektronen im Kristall in einem Raumgitter angeordnet sind [5]).

Bei den beiden letzten Autoren ist dabei explizite die Annahme $c = 0$ gemacht. In den Richardsonschen quantentheoretischen Betrachtungen ist dies nicht so leicht einzusehen. Da jedoch die Quantentheorie die Gestalt von (1) eventuell (1 a) unverändert läßt, und nur die Konstante $A$ näher bestimmt, so muß man jedenfalls den Schluß ziehen, daß die Vernachlässigung von $c$ bei Richardson in den vereinfachenden Annahmen steckt, welche er machen muß, um von der allgemeinen Formel (23), l. c. S. 38, zu dem Endresultat zu gelangen.

2. Wir gehen nun zu der kinetischen Behandlung des Problems im allgemeinsten Falle über.

---

[1]) Gegen diese Schlußweise könnte man einwenden, daß der Ausdruck (1), wie bekannt, nur eine Annäherung ist. Doch gilt der Schluß auch dann, wenn man die strenge thermodynamische Formel

$$\log p = -\lambda/R\,T + c_p/R\ \log T - \int_0^T E/R\,T^2\ dT + C \tag{1a}$$

zugrundelegt.

Man erhält daraus (4) mit $a = 2$ nur, wenn man den Energieinhalt $E$ des festen Körpers gleich einer Konstanten bzw. Null setzt und (6) benutzt.

[2]) l. c. S. 31.

[3]) l. c. S. 37—41.

[4]) Phys. Rev. Juni 1923.

[5]) Phil. Mag. 47, 561, 1924.

Da das gewöhnliche Verdampfen fester Körper in letzter Zeit auf Grund der Quantenstatistik mehrfach untersucht worden ist [1]), so haben wir hier eigentlich nur die fertigen Formeln anzuwenden. Dabei legen wir, der größeren Allgemeinheit wegen, unseren Betrachtungen die von Fowler (l. c.) entwickelte Formel zugrunde.

Bedeutet $h(x)$ die Verteilungsfunktion (im Sinne Fowlers) der äußeren Elektronen, $K(x)$ diejenige der inneren, wobei

$$x = e^{-1/kT} \tag{8}$$

ist, so erhält man für die Gesamtzahl $n$ der verdampften Elektronen den Ausdruck

$$n = h(x)\, x^w / K(x) \quad (w = \text{konst}). \tag{9}$$

Die bei Fowler auftretende Funktion $b(x)$, welche der Möglichkeit von Rotationen und inneren Schwingungen der Elektronen entsprechen würde, ist in unserem Falle offenbar gleich 1 zu setzen. $h(x)$ ist nach der Quantentheorie durch [2])

$$h(x) = (2\pi m)^{3/2}\, V/h^3 (\lg 1/x)^{3/2} \tag{10}$$

gegeben, wobei $h$ das Wirkungsquantum bedeutet.

Aus (9) folgt sofort für den Termionenstrom der Ausdruck

$$i = \{2\pi\varepsilon m k^2/h^3 K(x)\}\, T^2 e^{-w/kT}. \tag{11}$$

Dieser aber wird nur dann mit dem Ausdruck (4) für $a = 2$ identisch, wenn $K(x)$ sich auf eine von der Temperatur unabhängige Konstante reduziert. Physikalisch ist dies aber der Annahme $c = 0$ äquivalent.

3. Wir gehen nun zur Untersuchung des Falles über, daß die Elektronen innerhalb des festen Körpers sich auch wie ein ideales Gas verhalten.

Von der Gesamtzahl $N$ der Elektronen seien $n$ außerhalb und $n'$ innerhalb des Körpers. Es bedeute $G$ die Gesamtarbeit, welche nötig ist, um die $n$ Elektronen aus dem Innern des Körpers in den Außenraum zu bringen. Auf den physikalischen Ursprung dieser Arbeit gehen wir hier nicht näher ein. Seien ferner $p_i$ ($i = 1, 2, 3, \ldots n$) die Impulskoordinaten der äußeren Elektronen, und

$$g = G/n,$$

so ist die Gesamtenergie der $n$ äußeren Elektronen durch

$$E_a = 1/2\, m \sum_{i=1}^{i=3n} p_i^2 + n g \tag{12}$$

gegeben. Für die Energie der inneren Elektronen erhalten wir ebenso

$$E_i = 1/2\, m \sum_{i=1}^{i=3n'} p_i'^2, \tag{13}$$

[1]) Vgl. etwa P. Ehrenfest und V. Trkal, Proc. Amst. **23**, 182, 1920. D. Enskog, Ann. d. Phys. **72**, 321, 1923. R. H. Fowler, Phil. Mag. **45**, 30, 1923.

[2]) R. Fowler, l. c. S. 6.

wo $p_i'$ ($i = 1,2, \ldots 3n'$) die Impulskoordinaten der inneren Elektronen bedeuten.

Für die Wahrscheinlichkeit, daß die 1, 2, 3, ... $3n$ Elektronen sich im Außenraum befinden, während $(n+1)$, $n+2$), ... $N$ im Innern sind, erhält man nach Boltzmann

$$W' = A \int \ldots \int e^{-(1/kT)(E_a + E_i)} dq_1 \ldots dp_{3n} dq_1' \ldots dq_{3n'}', \quad (14)$$

wobei $q_i$ und $q_i'$ die Lagekoordinaten der äußeren bzw. der inneren Elektronen bedeuten. Nach ihnen ist die Integration über das ganze Volumen $V$ des festen Körpers bzw. das ganze Außenvolumen $V'$ auszuführen. Die Integration nach $p_i$ und $p_i'$ ist von $-\infty$ bis $+\infty$ zu nehmen. Dies ergibt

$$W' = A e^{-ng/kT} V^n V'^{n'} (2\pi m k T)^{3N/2}. \quad (15)$$

Um die Wahrscheinlichkeit $W$ zu erhalten, daß beliebige $n$ Elektronen sich im Außenraum befinden, hat man $W'$ noch mit $N!/n!n'!$ zu multiplizieren und erhält schließlich

$$W = A (N!/n!n'!) e^{-ng/kT} V^n V'^{n'} (2\pi m k T)^{3N/2}. \quad (16)$$

Die dem Gleichgewichtszustand entsprechende Zahl $n$ finden wir in der Gleichung

$$d \lg W/dn = 0.$$

Indem man die Stirlingsche Formel

$$\lg n! = n \lg n - n$$

anwendet, erhält man sofort

$$\lg n = -g/kT + \lg (N-n) + \lg (V/V') \quad (17)$$

oder

$$n/n' = (V/V') e^{-g/kT}. \quad (18)$$

Führt man jetzt die Konzentrationen

$$n_0 = n/V \quad \text{und} \quad n_0' = n'/V'$$

ein, so ergibt sich

$$n_0 = n_0' e^{-g/kT} \quad (19)$$

und endlich nach (3)

$$i = \sqrt{k/2\pi m}\, \varepsilon\, n_0' T^{1/2} e^{-g/kT}. \quad (20)$$

Eine einfache Abschätzung[1]) zeigt, daß $n'$ ungefähr $10^{10}$ mal größer als $n$ ist; und daher wegen $n + n' = N =$ konst, $n_0'$ als konstant angesehen werden kann.

Der Vergleich von (20) und (4) ergibt dann $a = \frac{1}{2}$.

Bei dieser Ableitung haben wir von der Quantentheorie keinen Gebrauch gemacht. Zu denselben Resultaten gelangte auf etwas anderem Wege Richardson bereits im Jahre 1901[2]).

---

[1]) Richardson, l. c. S. 40.

[2]) Proc. Camb. Phil. Soc. **11**, 286, 1901.

Um die Annahme von freien Elektronen innerhalb des festen Körpers quantentheoretisch zu behandeln, brauchen wir nur Fowlers Ergebnisse zu benutzen, und im Ausdruck (9) für $K(x)$ auch einen der Formel (10) ähnlichen Ausdruck zu setzen, dies führt sofort für $i$ auf die Formel (4) mit $a = \frac{1}{2}$. Wir sehen also, daß unabhängig von der Anwendung oder Nichtanwendung der Quantentheorie die Potenz $a = \frac{1}{2}$ in (4) für die Annahme von freien Elektronen innerhalb des Körpers charakteristisch ist. Zu diesem Ergebnis gelangt man auch sofort aus rein thermodynamischen Betrachtungen. Denn die Annahme von freien Elektronen läuft darauf hinaus

$$c = \tfrac{3}{2} R$$

zu setzen, und dies ergibt wegen (5) $a = \frac{1}{2}$ [1]).

4. Jetzt untersuchen wir den Verdampfungsvorgang vom Standpunkt der Annahme, daß die Elektronen im Kristall in einem Raumgitter angeordnet sind. Sind dann $\omega_i (i = 1, 2, \ldots 3n')$ die $3n'$ Schwingungszahlen des Elektronengitters, und

$$\nu_i = \omega_i / 2\pi$$

die zugehörigen Frequenzen, so lautet der Ausdruck für die Gesamtenergie der $n'$ inneren Elektronen

$$E_i = \tfrac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=3n'} (p_i'^2 \pm \omega_i^2 q_i'^2), \tag{21}$$

wenn jetzt $q_i'$ die „Normalkoordinaten" und $p_i'$ die entsprechenden Impulse bedeuten [2]). Für die Energie $E_a$ der äußeren Elektronen bleibt dagegen der Ausdruck (12).

Wir haben nun in diesem Falle die Überlegungen M. Borns, welche er bei der Ableitung der Dampfdruckformel [3]) macht, genau zu wiederholen und gelangen so zu dem Ausdruck

$$\lg n = -g/kT + \lg V - \tfrac{3}{2} \lg T + \tfrac{3}{2} \lg (2\pi \tilde{\nu}^2 m/k) \tag{22}$$

wobei

$$\tilde{\nu}^{3n'} = \prod_{i=1}^{i=3n'} \nu_i$$

ist oder

$$n_0 = (2\pi \tilde{\nu}^2 m/k)^{3/2} T^{-3/2} e^{-g/kT}, \tag{23}$$

---

[1]) Dabei ist angenommen, daß die Zahl der freien Elektronen im Metall von der Temperatur unabhängig ist. Der Fall, daß diese Zahl mit $T$ zunimmt, ist von P. Debye, Ann. d. Phys. **33**, 441—489, 1910, untersucht worden, mit dem Ergebnis $a = 1/2$.

[2]) M. Born, Atomtheorie des festen Zustandes, Enzyd. d. Math. Wiss., Bd. V 3, S. 593—596.

[3]) Born, l. c. S. 705.

woraus sich für den Termionenstrom der Ausdruck

$$i = (2\pi m \tilde{v}^3 \varepsilon/k)\, T^{-1} e^{-g/kT} \tag{24}$$

ergibt.

Bei dieser Ableitung ist die Quantentheorie nicht benutzt worden, und es wurde nicht berücksichtigt, daß die mit der Frequenz $\nu_i$ schwingenden Elektronen nur diskrete Energiemengen, welche ganze Vielfache von $h\nu_i$ sind, annehmen können.

5. Wir behandeln nun das Problem unter der Annahme, daß die Bewegungen der (gebundenen) Elektronen gequantelt sind. Dabei können wir annehmen, daß die Bewegung dieser Elektronen entweder durch Schwingungen des Elektronengitters entsteht, oder daß diese Elektronen Bahnen um die positiven Ionen beschreiben. Oder endlich kann man sich, wie J. Frenkel[1]), vorstellen, daß die gequantelten Bahnen eines Elektrons nicht einem einzigen Ion, sondern dem Kristall als Ganzem angehören.

Es seien $s$ verschiedene Quantenbahnen möglich, es befinden sich auf der $i$-ten Bahn $n_i'$ Elektronen, so daß

$$\sum_{i=1}^{i=s} n_i' = n'.$$

Dann ist

$$W' = A \prod_{i=1}^{i=s} e^{-n_i' \varepsilon_i/kT} \int \dots \int e^{-E_a/kT}\, dq_i \dots dp_i \dots, \tag{25}$$

wobei $\varepsilon_i$ die Energie eines Elektrons auf der $i$-ten Quantenbahn bedeutet.

Man erhält daraus $W$ durch Multiplikation mit

$$N!/n!\, n_1'!\, n_2'! \dots n_s'!$$

und aus den Gleichungen

$$dW/dn = 0, \quad dW/dn' = 0, \quad \dots\, dW/dn_1' = 0$$

erhält man $n$ und $n_i'$. Zur expliziten Lösung des Problems ist jedenfalls die Kenntnis der $\varepsilon_i$ unentbehrlich. Die strenge Behandlung dieser Frage soll in einer nächsten Arbeit vorgenommen werden. Macht man speziell die vereinfachende Annahme, daß alle Elektronenbahnen im Kristall die gleiche Quantenzahl und die gleiche Energie $\varepsilon$ besitzen, so ergibt sich

$$W' = A e^{-n'\varepsilon/kT} \int \dots \int e^{-E_a/kT}\, dp_i \dots dq_i \dots \tag{26}$$

oder

$$W' = A e^{-(N-n)\varepsilon/kT} e^{-ng/kT} V^n (2\pi m k T)^{3n/2}. \tag{27}$$

Daraus erhält man $W$ durch Multiplikation mit $N!/n!\, n'!$. (Die bei Born, l. c., vorkommende Multiplikation mit $n'!$ fällt hier wegen der Gleichbeschaffenheit aller Bahnen fort.) Endgültig erhält man

$$\log n - \log (N-n) = \log V - (g-\varepsilon)/kT + \tfrac{3}{2} \log (2\pi m k T)$$

[1]) ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.

oder
$$n_0 = n'(2\pi m k)^{3/2} T^{3/2} e^{-(g-\varepsilon)/kT}, \tag{28}$$
woraus
$$i = 2n'\pi m k^2 T^2 e^{-(g-\varepsilon)/kT}. \tag{29}$$

Dieser Ausdruck entspricht dem Falle $a = 2$, was auch zu erwarten war, weil wir durch Annahme gleichartiger Bahnen die Gesamtenergie der inneren Elektronen als von der Temperatur unabhängig vorausgesetzt haben.

Es sei noch folgendes Prinzipielles bemerkt. Streng genommen kann man bei der statistischen Behandlung des Problems das Verdampfen von Elektronen und das Verdampfen der Atome nicht voneinander trennen. Und dies schon deswegen nicht, weil ein Energieaustausch zwischen den inneren Elektronen und den positiven Ionen prinzipiell stets möglich ist. Insofern wir diesen Energieaustausch vernachlässigen, bleiben alle unsere Überlegungen nur Annäherungen, obwohl diese Annäherungen sehr genau sein können.

## Zusammenfassung.

Unter Zugrundelegung der folgenden Annahmen:

1. Die Emission der Elektronen durch glühende Körper ist als ein Verdampfungsvorgang aufzufassen.

2. Die verdampften Elektronen verhalten sich wie ein ideales einatomiges Gas.

3. Der Energieaustausch zwischen den inneren Elektronen eines Körpers und seinen Atomionen ist zu vernachlässigen,

ergibt sich folgendes:

a) Aus thermodynamischen und statistischen Betrachtungen folgt, daß in dem Ausdruck für den Termionenstrom, welcher allgemein die Gestalt (4) hat, die Konstante $a$ dann und nur dann gleich 2 ist, wenn man die Energie der inneren Elektronen als von der Temperatur unabhängig annimmt. Dies ist sowohl bei der klassischen als auch bei der quantentheoretischen Behandlung richtig.

b) Die Annahme von freien Elektronen innerhalb des Körpers führt mit Notwendigkeit auf $a = \frac{1}{2}$, welches Ergebnis auch von der Einführung oder Nichteinführung der Quantentheorie unabhängig ist.

c) Die Annahme von Elektronengittern führt bei klassischer Behandlung auf $a = -1$.

East Pittsburgh, Pa., Research Department, Westinghouse Electric and Manufacturing Co., Februar 1925.

# Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen.

Von **Leo Szilard** in Berlin-Dahlem.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1924.)

**Es wird gezeigt, daß man durch rein phänomenologisch thermodynamische Betrachtungen zur Beherrschung von Gesetzmäßigkeiten der Schwankungserscheinungen gelangen kann, zu deren Ableitung man sonst andere Prinzipien heranzuziehen pflegt.**

In einem System, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sind die Parameter, wie etwa der Energieinhalt eines Teiles, zeitlichen Änderungen — Schwankungen — unterworfen. Wir möchten nun hier zeigen, daß der zweite Hauptsatz nicht nur über die mittleren Werte dieser schwankenden Parameter etwas aussagt, sondern auch noch über die Gesetzmäßigkeiten der Abweichungen von diesen mittleren Werten Auskunft gibt. Bei flüchtiger Betrachtung könnte es so erscheinen, als ob dies unmöglich wäre, weil der zweite Hauptsatz gerade dort zu versagen scheint, wo die Schwankungen anfangen, sich bemerkbar zu machen. Dieses Bedenken trifft aber mehr die Form als den Grundgedanken der Thermodynamik, und man kann in der Tat durch rein phänomenologisch thermodynamische Betrachtungen zur Beherrschung jener Gesetzmäßigkeiten gelangen, zu deren Ableitung man sonst das Boltzmannsche Prinzip heranzuziehen pflegt.

Wir müssen zunächst eine durchaus naheliegende Präzisierung des zweiten Hauptsatzes mit Rücksicht auf die Schwankungen vornehmen und knüpfen zu diesem Zwecke an eine bekannte Formulierung des klassischen Postulats der Thermodynamik an, indem wir ein abgeschlossenes System betrachten, welches besteht:

a) aus einem System verschiedener Körper, welches man Kreisprozesse durchlaufen läßt;

b) aus einem Gewicht, das man heben oder senken kann, und das zur Aufspeicherung von Arbeit dient;

c) aus einer Anzahl von unendlich großen Wärmereservoiren, den Hilfsreservoiren, welche zur Aufnahme der bei den Kreisprozessen frei werdenden Wärmemengen dienen.

Das klassische Postulat besagt dann, daß bei einem Kreisprozeß, bei welchem der Wärmeinhalt der Hilfsreservoire mit Ausnahme eines Reser-

voirs unverändert bleibt, der Wärmeinhalt dieses hervorgehobenen Reservoirs keinesfalls abnehmen kann. Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche das $i$-te Reservoir anläßlich des Kreisprozesses aufnimmt, mit $Q_i$, so muß also für dieses hervorgehobene Reservoir

$$Q \geqq 0$$

gelten, wenn dabei für die anderen Reservoire

$$Q_i = 0$$

gilt.

Abstrahieren wir nun von den Schwankungserscheinungen nicht, so müssen wir folgendes sagen: Durchläuft das betrachtete Körpersystem wiederholt einen ganz bestimmten Kreisprozeß und richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Wärmemenge, die eines der Reservoire, etwa das $i$-te Reservoir, dabei aufnimmt, dann finden wir infolge der Schwankungen jedesmal einen anderen Wert für $Q_i$. So gelangen wir, indem wir denselben Prozeß oft wiederholen, zu einer ganzen Statistik für den Wert $Q_i$. Wie groß im Einzelfall dieser Wert ist, hängt vom Zufall ab, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einmaliger Durchführung unseres Kreisprozesses $Q_i$ bei $Q$ im Intervall $dQ$ liegt, wird durch irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$W_i(Q)\,dQ$$

gegeben*).

Wir postulieren nun: es muß bei allen Kreisprozessen für die durch ein Reservoir im Mittel aufgenommene Wärmemenge

$$\overline{Q} \geqq \int_{-\infty}^{\infty} Q\,W(Q)\,dQ \geqq 0$$

gelten, wenn dabei die anderen Reservoire im Mittel keine Wärme aufnehmen, so daß für sie

$$\overline{Q_i} = \int_{-\infty}^{\infty} Q\,W_i(Q)\,dQ = 0$$

gilt.

Wäre dieses Postulat bei irgend einem Kreisprozeß nicht erfüllt, so brauchte man denselben nur hinreichend oft zu wiederholen, um beliebig große Wärmeabgaben des hervorgehobenen Reservoirs fast sicher erwarten zu dürfen. Das Postulat ist also nur ein Ausdruck für die Überzeugung, daß man ein Perpetuum mobile zweiter Art auch bei Heranziehung der Schwankungserscheinungen nicht konstruieren kann.

*) Die Behauptung, daß irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz maßgebend sei, ist eine Annahme, die in der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt wird.

Exakte Kreisprozesse kann man zwar infolge der Schwankungen im allgemeinen gar nicht durchführen, doch brauchen die Kreisprozesse, die wir hier ins Auge fassen, durchaus nicht exakt im Sinne der klassischen Theorie zu sein. Man erkennt dies am besten an einem Beispiel:

Wenn ein Körper mit dem unendlichen Wärmereservoir im thermischen Gleichgewicht steht, so schwankt sein Energieinhalt noch um irgend einen mittleren Wert. Trennt man ihn nun vom Reservoir in irgend einem Augenblick, so wird dabei eine gewisse Energie im Körper abgefangen, deren Betrag vom Zufall abhängt. Obwohl der Energieinhalt dieses abgetrennten Körpers also gar nicht exakt bestimmt ist, wollen wir seinen Zustand doch als Anfangszustand eines Kreisprozesses ansehen. Nun verändern wir einen Parameter des Körpers, z. B. sein Volumen, lassen ihn in bezug auf diesen Parameter etwa einen exakten Kreisprozeß durchlaufen und bringen ihn nochmals mit dem zuerst gebrauchten Wärmereservoir in thermische Verbindung, von welchem wir ihn erst nach hinreichend langer Berührung wieder trennen. Nun ist der Endzustand des Prozesses erreicht, und wir sagen, daß der Körper einen Kreisprozeß durchlaufen hat, obwohl der Energieinhalt nach dem Prozeß im allgemeinen ein anderer sein wird als im Anfangszustand, da doch beide Werte vom Zufall abhängig sind. Für die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes genügt es eben, daß der Prozeß unendlich oft immer wieder durchgeführt werden kann, wenn nur dabei für die aufgenommene Wärmemenge jedesmal dieselben Wahrscheinlichkeitsgesetze gelten.

Noch besser erkennt man, worauf es ankommt, wenn man, anstatt an einem Körper wiederholt den Kreisprozeß durchzuführen, ihn an einer Reihe von unendlich vielen Exemplaren desselben Körpers simultan durchgeführt denkt. Wir reden wieder vom „Kreisprozeß", auch wenn ein Exemplar für sich nicht in den Anfangszustand nach dem Prozeß zurückkehrt, falls nur die Statistik der Reihe vor und nach dem Prozeß dieselbe ist. Für die bei dem Kreisprozeß durch die Reservoire aufgenommenen Wärmemengen, gemittelt über die unendlich vielen Exemplare der Reihe, gilt das Postulat der Thermodynamik ebenso wie für ein Exemplar, gemittelt über viele Versuche. Da sich die Ausdrucksweise einfacher gestaltet, wenn wir den zweiten Hauptsatz so für viele Exemplare desselben Körpers formulieren, werden wir im folgenden diese Formulierung bevorzugen.

Bei den endlichen Körpern, welche die Kreisprozesse durchlaufen, wollen wir von einer Temperatur hier nicht reden; wir ordnen aber jedem unendlichen Wärmereservoir $i$ eine bestimmte Temperatur $t_i$ zu. Diese Zuordnung ist noch fast ganz willkürlich, es wird nur darauf geachtet, daß das wärmere Reservoir $i$ das größere $t_i$ erhält*).

Nun betrachte man jene reversiblen Kreisprozesse, welche insofern speziell sind, als bei ihnen nur zwei Reservoire, etwa die Reservoire $t_1$ und $t_2$ Wärme aufnehmen oder abgeben. Aus dem klassischen Postulat folgert man dann für die Wärmemengen, die bei einem solchen Prozeß von den beiden Reservoiren aufgenommen werden,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = -\frac{f(t_1)}{f(t_2)};$$

dabei ist $f(t)$ unabhängig davon, welches der vielen möglichen reversiblen Prozesse man sich bedient, und ist somit eine universelle Funktion der willkürlich definierten Temperatur $t$.

Ganz analog folgt aus unserem Postulat für solche Prozesse

$$\frac{\overline{Q_1}}{\overline{Q_2}} = -\frac{f(t_1)}{f(t_2)}.$$

Aus dem klassischen Postulat folgt dann für die Wärmemengen, die anläßlich eines nunmehr beliebigen Kreisprozesses durch die Reservoire aufgenommen werden

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \geqq 0,$$

dabei ist $T_i$ die thermodynamische Temperatur des Reservoirs, welche mit Hilfe der universellen Funktion durch die Festsetzung

$$T_i = f(t_i)$$

definiert wird.

In ganz ähnlicher Weise folgt aus unserem Postulat

$$\sum \frac{\overline{Q_i}}{T_i} \geqq 0. \tag{1}$$

Es genügt auch, den Begriff der Entropieänderung zunächst nur für die unendlichen Reservoire festzulegen. Nimmt ein unendliches Reservoir

*) Werden zwei unendliche Reservoire miteinander wärmeleitend verbunden, und fließt dann im Mittel Energie aus dem einen in den anderen hinüber, so ist der erstere der wärmere.

von der Temperatur $T$ in einem Einzelfall die Wärmemenge $Q$ auf, so sei der Quotient

$$S = \frac{Q}{T}$$

als seine Entropieänderung bezeichnet. Bei mehreren Reservoiren sei entsprechend

$$S = \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

festgesetzt.

Während nun das klassische Postulat für alle Kreisprozesse

$$S \geqq 0$$

forderte, müssen wir folgendes sagen: Bei wiederholter Durchführung ein und desselben Kreisprozesses werden wir verschiedene Wertsysteme ($Q_1$, $Q_2$, ...) und daher auch verschiedene Werte $S$ erhalten. Bei einem bestimmten Kreisprozeß gibt aber eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$W(S)\,dS$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß wir bei einmaliger Durchführung des Kreisprozesses eine Entropiezunahme der Reservoire zwischen $S$ und $S + dS$ erhalten. Es berechnet sich $W(S)$ in einfacher Weise aus den Funktionen $W_i(Q)$, welche für die aufgenommenen Wärmemengen bei diesem Kreisprozeß gelten. Für den Mittelwert von $S$

$$\overline{S} = \int_0^\infty S\,W(S)\,dS$$

findet man

$$\overline{S} = \sum \frac{\overline{Q_i}}{T_i}.$$

Unser Postulat fordert also für alle Kreisprozesse

$$\overline{S} \geqq 0.$$

Diese Ungleichung läßt sich auch folgendermaßen interpretieren: Spielt jemand mit Hilfe von Kreisprozessen ein thermodynamisches Glücksspiel mit der Absicht, die Entropie der Wärmereservoire zu verkleinern, so verhält sich die Natur ihm gegenüber wie eine wohleingerichtete Spielbank, bei welcher man zwar ab und zu gewinnen kann, bei der es aber keinen Spielplan gibt, welcher bei Dauerspiel zur Bereicherung führt*).

*) Es ist naheliegend, gegen die vorliegende Fassung des zweiten Hauptsatzes, welche auch angesichts der Schwankungserscheinungen strenge Gültigkeit beansprucht, ein Bedenken geltend zu machen, welches schon auf Maxwell zurückgeht:

Wenn ein Dämon zu unseren Diensten stände, der imstande ist, den jeweiligen Wert der schwankenden Parameter zu erraten und dann jeweils passend

Recht ähnlich hat auch Smoluchowski die Überzeugung ausgedrückt, daß man ein Perpetuum mobile zweiter Art auch bei Heranziehung der Schwankungserscheinungen nicht konstruieren kann.

Es soll nun an dem Beispiel der Energieschwankung gezeigt werden, wie man aus dem Postulat der Thermodynamik, in welches explizite nur gewisse mittlere Werte $\overline{Q}$ eingehen, nicht nur über die mittleren Werte der schwankenden Parameter, sondern darüber hinaus über die Gesetzmäßigkeiten der Abweichungen von diesen mittleren Werten Aufschluß bekommt. Es ergibt sich so die Möglichkeit einer einheitlich thermodynamischen Behandlung der Schwankungserscheinungen.

## Die Energieschwankungen.

Wenn ein Körper mit einem unendlichen Wärmereservoir in thermischer Verbindung steht und wir ihn sodann in irgend einem Augenblick von dem Reservoir trennen, so wird er einen bestimmten Energieinhalt zurückbehalten, deren Betrag durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt wird, welches noch von der Temperatur des Reservoirs abhängt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Energieinhalt zwischen $u$ und $u + du$ liegt, sei durch

$$W^*(u; T)du$$

angegeben. Dieselbe Verteilungsfunktion $W^*(u; T)$ beschreibt auch die Energiestatistik einer Reihe, die aus unendlich vielen Exemplaren desselben Körpers besteht, wenn jedes Exemplar zuvor hinreichend lange mit einem Reservoir von derselben Temperatur $T$ in thermischer Berührung gestanden hat.

Wir wollen diese Energiestatistik als die normale Verteilung der Reihe bei der Temperatur $T$ bezeichnen, weil es sich zeigt, daß sie für den betreffenden Körper charakteristisch ist und von Nebenumständen nicht mitbestimmt wird. So ist es z. B. gleichgültig, ob die Berührung durch Wärmestrahlung oder durch Wärmeleitung vermittelt wird. Dies

einzugreifen, so könnte man, indem man sich seiner bedient, sicherlich ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. Wir Menschen können zwar den Wert der Parameter nicht erraten, aber wir können ihn messen und könnten so, je nach dem Ergebnis dieser Messung, unseren Eingriff passend einrichten. Es erhebt sich so die Frage, ob man nicht auf diese Weise doch zu einem Widerspruch zur dogmatisch strengen Auffassung des zweiten Hauptsatzes kommt.

Wir hoffen, diese Frage in einer bald erscheinenden Arbeit befriedigend beantworten zu können und umgehen in der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit, indem wir zunächst bei den Gedankenexperimenten die Eingriffe nicht mit den Schwankungen koppeln, sondern uns auf Eingriffe beschränken, die ebensogut durch periodisch funktionierende Maschinen getätigt werden könnten.

hängt mit der Stabilität der normalen Verteilung zusammen, einer Eigenschaft, welche sie vor anderen Verteilungen auszeichnet. Liegt eine Reihe mit irgend einer anderen Energiestatistik $W(u)$ vor, so kann man, indem man jedes ihrer Exemplare einen Prozeß durchlaufen läßt, ihre Verteilung abändern, ohne daß dabei in anderen Körpern eine Veränderung hinterbleiben müßte. Anders ist es, wenn die Reihe mit ihrer normalen Verteilung vorliegt; wie es sich zeigen wird, ist es dann ohne Kompensation nicht möglich, ihre Energiestatistik bei festgehaltenem Energiemittelwert abzuändern. Diese Stabilität hängt damit zusammen, daß eine Reihe mit nicht normaler Verteilung unter Erzwingung einer ganz bestimmten Entropieverminderung der Hilfsreservoire bei festgehaltenem Energiemittelwert in die normale übergeführt werden kann.

## Die Bestimmung der Gleichgewichtsstatistik.

Wir wollen weiter unten erörtern, inwiefern man aus dem zweiten Hauptsatz darauf schließen kann, daß bei jedem Energiemittelwert eine Verteilung für die Reihe existiert, welche ohne Kompensation nicht abgeändert werden kann und die deshalb als stabile Verteilung bezeichnet werden soll. Im vorliegenden Abschnitt wollen wir jedoch die Existenz voraussetzen und die Gesetzmäßigkeit ermitteln, welcher die stabilen Verteilungen notwendig gehorchen müssen.

Es ist leicht einzusehen, daß die Verteilung, welche sich einstellt, wenn man eine Reihe gliedweise mit einem unendlichen Wärmereservoir ins thermische Gleichgewicht setzt und die wir als normale Verteilung bezeichnet haben, eine stabile Verteilung sein muß. Um dies zu erkennen, braucht man bloß zu bedenken, daß jene stabile Verteilung, deren Energiemittelwert der Temperatur des Reservoirs entspricht, durch Berührung mit dem Reservoir in die normale Verteilung übergeführt wird, ohne daß dabei das Reservoir im Mittel Wärme aufnimmt. Es würde also eine Abänderung der stabilen Verteilung ohne Kompensation vorliegen, falls die stabile Verteilung mit der normalen Verteilung nicht identisch wäre. Um über die stabilen Verteilungen Näheres zu erfahren, stellen wir nun die folgenden Betrachtungen an.

Es soll eine Reihe des Körpers 1) mit einer beliebigen Energiestatistik $W_1(u)du$ und eine Reihe des Körpers 2) mit der Verteilung $W_2(u)du$ vorliegen. Wir ordnen nun jedem Exemplar der Reihe 1) ein Exemplar der Reihe 2) zu und bringen sie in thermische Berührung miteinander. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem solchen

zusammengesetzten Exemplar dann eine Energie zwischen $u$ und $u + du$ vorhanden ist, wird durch

$$du\, W(u) = du \int_0^u W_1(\xi)\, W_2(u - \xi)\, d\xi \qquad (2)$$

angegeben*). Wenn wir nun nach hinreichend langer Berührung die beiden einander zugeordneten Exemplare wieder voneinander trennen, so ist im allgemeinen die Statistik der beiden Reihen 1) und 2) eine andere geworden. Liegen jedoch die beiden Reihen zu Anfang mit ihrer normalen Statistik vor (beide von derselben Temperatur) und führen wir eine Berührung in der geschilderten Weise durch, so fordert die Stabilität, daß nach der Berührung wieder die ursprünglichen Verteilungen vorhanden sind. Man könnte an diese Forderung allein anknüpfen, um über die Gleichgewichtsverteilung Näheres zu erfahren. Wir wollen aber noch ein Zweites fordern:

Wenn wir jedem Exemplar der Reihe 1) ein Exemplar der Reihe 2) zuordnen, so kann man aus der Kenntnis des Energieinhaltes $u_1$ eines Körpers 1) selbstverständlich in keiner Weise Schlüsse auf den Energieinhalt des zugehörigen Körpers 2) ziehen, falls sich die Gleichgewichtsverteilung in den beiden Reihen voneinander unabhängig auf irgend eine Weise eingestellt hat; die beiden Werte $u_1$ und $u_2$ sind voneinander statistisch unabhängig. Wir fordern nun, daß diese statistische Unabhängigkeit auch nach vorgenommener Berührung erhalten bleibt.

Bringen wir je einen Körper der Reihe 1) mit je einem Körper der Reihe 2) in Berührung, so schwankt die Energie jeweils zwischen den beiden Körpern hin und her. Trennt man ein solches Körperpaar nach hinreichend langer Berührung, in irgend einem Augenblick, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem Körper 1) eine Energie bei $u_1$ im Intervall $du_1$ abgefangen wird, durch irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$V_{12}(u_1; u)\, du_1$$

angegeben. Nach hinreichend langer Berührung kann dieses Gesetz nur noch von der Energie $u$ abhängen, welche in den beiden Körpern insgesamt vorhanden ist, nicht aber davon, in welcher Weise sich die Gesamtenergie ursprünglich aus den Beiträgen der beiden Körper zusammengesetzt hat. Liegt also eine ganze Reihe von Körperpaaren in

*) Vgl. Anmerkung 1. Die Anmerkungen sind am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

Berührung vor und ist der Energieinhalt bei $u$, so ist nach dem Spalten die relative Anzahl jener Paare, bei welchen die Energie des Körpers 1) bei $u_1$ im Intervall $du_1$ liegt, durch $V_{12}(u_1; u)\,du_1$ gegeben*).

Wir wollen nun zusehen, wie sich die temperaturunabhängige Funktion $V_{12}$ aus den temperaturabhängigen Funktionen $W_1^*$ und $W_2^*$ berechnen läßt, welche die normalen Verteilungen für die beiden Reihen angeben. Zu diesem Zwecke betrachten wir zwei Reihen, welche mit der Gleichgewichtsverteilung vorliegen. Nehmen wir dann eine Berührung vor, so erhalten wir nach der Berührung wieder die ursprünglichen Verteilungen $W_1^*$ und $W_2^*$ und es ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach der Berührung die Energie des Körpers 1) bei $u_1$ im Intervall $du_1$ und zugleich die Energie des zugehörigen Körpers 2) bei $u_2$ im Intervall $du_2$ liegt, entsprechend der statistischen Unabhängigkeit durch

$$W_1^*(u_1)\; W_2^*(u_2)\,du_1\,du_2$$

gegeben. Wir können den Zustand des Paares ebensogut durch $u_1$ und die Gesamtenergie $u = u_1 + u_2$ charakterisieren und erhalten dann, da die in Frage kommende Funktionaldeterminante identisch Eins ist, für die Wahrscheinlichkeit $q$, daß die Energie des Körpers 1) bei $u_1$ im Intervall $du_1$ und zugleich die Gesamtenergie bei $u$ im Intervall $du$ liegt:

$$q = W_1^*(u_1)\; W_2^*(u - u_1)\,du_1\,du.$$

Dieselbe Wahrscheinlichkeit $q$ können wir aber auch so berechnen, daß wir zuerst alle Paare auswählen, deren Gesamtenergie bei $u$ im Intervall $du$ liegt. Durch diese Auswahl erhalten wir eine Teilreihe; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem aus dieser Teilreihe herausgegriffenen Paar die Energie des Körpers 1) bei $u_1$ im Intervall $du_1$ liegt, ist definitionsgemäß durch $V_{12}(u_1, u)\,du_1$ gegeben. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein aus der ursprünglichen, vollständigen Reihe herausgegriffenes Paar der Teilreihe angehört, durch $W^*(u)\,du$ gegeben (vgl. Nr. 2). Es ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem aus der vollständigen Reihe herausgegriffenen Paar beide Bedingungen erfüllt sind, durch

$$q = V_{12}(u_1, u)\; W^*(u)\,du_1\,du$$

gegeben.

---

*) Für den Körper 2) gilt analog

$$V_{21}(u_2; u)\,du_2,$$

und da $u_1 + u_2 = u$ gilt, so ist

$$V_{21}(u - u_1; u) = V_{12}(u_1; u).$$

Der Vergleich mit dem oben gefundenen Werte liefert

$$V_{12}(u_1, u) = \frac{W_1^*(u_1)\, W_2^*(u - u_1)}{W^*(u)}; \qquad (4)$$

dabei ist

$$W^*(u) = \int_0^u W_1^*(\xi)\, W_2^*(u - \xi)\, d\xi.$$

Die Funktionen $W_1^*$, $W_2^*$ und $W^*$ hängen auch noch von $T$ ab, dagegen darf selbstverständlich der Quotient $V_{12}(u_1, u)$ von $T$ nicht abhängen. Hieraus folgt nun bereits, daß die Verteilung $W_2^*$ von der Form ist

$$W_2^*(u, T) = C(T)\, g(u)\, e^{\varphi(T)u}.$$

Um dies einzusehen, geht man am besten zu den Logarithmen über. Bezeichnet man die Logarithmen der in Nr. (4) vorkommenden Größen mit den entsprechenden kleinen Buchstaben, so erhält man

$$v_{12}(u_1, u) + w^*(u, T) = w_1^*(u_1, T) + w_2^*(u - u_1, T).$$

Differenziert man nun partiell bei festem $T$ nach $u_1$ und setzt dann etwa $u_1 = 0$, so sieht man, daß $\frac{\partial w_2^*}{\partial u}$ von der Form

$$\frac{\partial}{\partial u} w_2^*(u, T) = f_1(u) + f_2(\tau).$$

Durch Integration nach $u$ findet man, daß $w_2^*$ von der Form ist

$$w_2^*(u, T) = f_3(u) + f_2(T)\, u + f_4(T)$$

und entsprechend muß also die normale Verteilung $W_2^*$ von der Form

$$W_2^*(u, T) = C(T)\, g(u)\, e^{\varphi(T)u}. \qquad (5)$$

sein. Dasselbe findet man natürlich auch für die normale Verteilung $W_1^*$, indem man den Quotienten $V_{21}$ betrachtet.

Haben nun umgekehrt $W_1^*$ und $W_2^*$ die angegebene Form und führt man sie in den Quotienten $V_{12}$ ein (vgl. Nr. 4), so sieht man, daß die Unabhängigkeit von $T$ dann und nur dann gewahrt ist, wenn $\varphi$ für beide Körper dieselbe Funktion von $T$ darstellt (bis auf eine von $T$ unabhängige Konstante, welche man ja immer in die Funktion $g$ mit einbeziehen kann). Da dies für zwei beliebige Körper gilt, so ist $\varphi$ eine von der besonderen Wahl des Körpers unabhängige, d. h. universelle Funktion der Temperatur. Die Funktion $g$ bleibt unbestimmt, $C(T)$ wird aus $g$ durch die Bedingung

$$\int_0^\infty W^*(u)\, du = 1$$

bestimmt. Es ist

$$C(T) = \frac{1}{\int_0^\infty g(u)\, e^{\varphi(T)u}\, du}.$$

Die normale Verteilung für einen Körper wird somit durch die Angabe der „Gewichtsfunktion“ $g$ festgelegt*).

Wir müßten hier auch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß nicht nur ein Energieintervall, sondern auch gewisse Energiewerte, im besonderen die Energie Null, eine endliche Wahrscheinlichkeit haben könnten (quantenhafte Energieverteilung). Dies müßte um so mehr geschehen, als man sonst bei keiner Wahl von $g(u)$ erreichen kann, daß die Wärmekapazität etwa mit $T^3$ abfällt, wie es z. B. bei einem Hohlraum der Fall sein müßte, in welchem das Stefan-Boltzmannsche Gesetz herrscht**). Dennoch wollen wir uns auf stetige Verteilungen beschränken, um die Darstellung nicht zu komplizieren.

## Näherungsrechnung. Die Streuung der normalen Verteilung.

Indem man eine Näherungsrechnung zugrunde legt, lassen sich die Betrachtungen leicht auf Grund des zweiten Hauptsatzes allein durchführen, ohne daß man die Existenz einer stabilen Verteilung und dergleichen mehr vorauszusetzen brauchte, was wir in dem vorigen Abschnitt tun mußten. Im Interesse der Reinheit der Methode könnte man daher im folgenden durchweg von dieser Näherung Gebrauch machen. Wir begnügen uns aber damit, in dem vorliegenden Abschnitt zu zeigen, daß man bei Verwendung der Näherungsrechnung auf Grund des zweiten Hauptsatzes allein die statistische Thermodynamik aufbauen könnte und werden dann in dem restlichen Teile der Arbeit wieder mathematisch streng rechnen.

Die erwähnte Näherung beruht darauf, daß wir die Schwankungen als sehr klein ansehen und dementsprechend annehmen, daß die Verteilungsfunktionen $W(u)$ rechts und links vom Höchstwert sehr rasch abfallen. Man kann sie dann nämlich durch ihren Mittelwert

$$\bar{u} = \int_0^\infty u\, W(u)\, du$$

und ihre Streuung

$$\eta = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2\, W(u)\, du$$

*) Ist umgekehrt die normale Verteilung gegeben, so ist dadurch $g$ nicht eindeutig definiert, sondern nur bis auf einen Faktor, der von $u$ nicht abhängt.

**) Vgl. Anm. 2.

charakterisieren. Im besonderen gilt, wenn $f(u)$ eine sanft verlaufende Funktion ist:

$$\int_0^\infty f(u)\, W(u)\, du \simeq f(\bar{u}) + \left|\frac{d^2 f}{du^2}\right|_{u=\bar{u}} \frac{\eta}{2}; \tag{6}$$

letzteres erhält man, indem man $f(u)$ an der Stelle $u = \bar{u}$ nach der Taylorschen Formel entwickelt und das Integral des Restgliedes

$$J = \int_0^\infty \frac{d^3 f}{du^3} \frac{(u-\bar{u})^3}{3!} W(u)\, du,$$

wobei $\frac{d^3 f}{du^3}$ an Stellen zwischen $u$ und $\bar{u}$ zu nehmen ist, vernachlässigt.

Dieser Näherung entsprechend wollen wir nun die Stabilität der normalen Statistik aus dem zweiten Hauptsatz ableiten, indem wir zeigen, daß es ohne Kompensation nicht möglich ist, die Streuung einer Reihe mit normaler Statistik abzuändern. Aus der Stabilität der normalen Streuung werden wir dann folgern können, daß ihr Wert durch

$$\eta^* = \psi(T) \frac{d\bar{u}^*}{dT} \tag{7}$$

angegeben ist. Dabei bedeutet $\psi$ für alle Körper dieselbe Zahl, d. h. eine universelle Funktion der Temperatur. Wir überlegen wie folgt:

Wenn zwei Reihen vorliegen, welche zuvor hinreichend lange mit einem Wärmereservoir in Berührung gestanden haben, so fordert der zweite Hauptsatz unmittelbar, daß man ohne Kompensation den Energiemittelwert der einen Reihe nicht auf Kosten des Energiemittelwertes der anderen Reihe erhöhen kann. Wäre dies nämlich möglich, so brauchte man bloß diese Reihe in reversibler Weise abzukühlen und die andere Reihe entsprechend zu erwärmen, bis die ursprünglichen Energiemittelwerte wieder erreicht sind, um eine Entropieabnahme der dabei benutzten Reservoire zu erzwingen. (Es wird nämlich beim Erwärmen der einen Reihe dieselbe Wärmemenge von den Reservoiren abgegeben, welche bei der Abkühlung der anderen Reihe von ihnen bei höherer Temperatur aufgenommen wird.)

Bringen wir zwei Reihen, deren Energiestatistik durch $W_1$ bzw. $W_2$ angegeben ist, miteinander gliedweise in thermische Berührung und trennen wir sie dann nach hinreichend langer Berührung wieder voneinander, so werden nach dem Trennen die beiden Reihen mit neuen Energieverteilungen vorliegen, welche mit $W_1'$ bzw. $W_2'$ bezeichnet seien. Für den mittleren Energieinhalt der Reihe 1) nach dem Trennen

$$\bar{u}_1' = \int_0^\infty u_1\, W_1'(u_1)\, du_1$$

gilt in unserer Näherung*)

$$\bar{u}_1' \simeq \bar{u}_{12}(\bar{u}) + \left|\frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2}\right|_{u=\bar{u}} \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}. \tag{8}$$

[1]) Vgl. Anm. 3.

Dabei bedeutet

$$\bar{u}_{12}(u) = \int_0^\infty u_1 V_{12}(u_1; u)\, du_1.$$

Bringen wir nun zwei normale Reihen in der geschilderten Weise zur Berührung, so muß der Energiemittelwert unverändert bleiben, und es gilt also

$$\bar{u}_1^* = \bar{u}_{12}(\bar{u}^*) + \left\{\frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2}\right\}_{u=\bar{u}^*} \frac{\eta_1^* + \eta_2^*}{2}. \tag{9}$$

Wie man in Nr. (8) sieht, wird der Energiemittelwert nach der Berührung $\bar{u}_1'$ durch die Energiemittelwerte vor der Berührung allein nicht bestimmt, sondern wird in unserer Näherung durch die Streuungen mitbestimmt. Könnte man daher, von zwei normalen Reihen ausgehend, die Streuung der einen Reihe, etwa der Reihe 1), ohne Kompensation abändern, so wäre der zweite Hauptsatz sicherlich verletzt, denn bei der Berührung der beiden Reihen würden die Energiemittelwerte abgeändert werden. Man erhält nämlich für den Wert dieser Abänderung des Energiemittelwertes

$$\bar{u}_1' - \bar{u}_1^* = \left\{\frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2}\right\}_{u=\bar{u}} \left(\frac{\eta_2 - \eta_2^*}{2} + \frac{\eta_1 - \eta_1^*}{2}\right),$$

indem man Gleichung (9) aus der Gleichung (8) subtrahiert. So folgt, wenn etwa $\eta_1 = \eta_1^*$ und $\eta_2 \neq \eta_2^*$ ist, tatsächlich eine Abänderung des Energiemittelwertes. Damit ist die Stabilität der normalen Streuung in unserer Näherung thermodynamisch erwiesen.

Aus der Stabilität folgt nun, daß, wenn man von zwei normalen Reihen ausgeht und eine Berührung in der geschilderten Weise vornimmt, nach der Berührung wieder die ursprünglichen normalen Streuungen vorliegen müssen. Für die Streuungen nach der Berührung

$$\eta_1' = \int_0^\infty (u_1 - \bar{u}_1')^2 W_1'(u_1)\, du_1,$$

$$\eta_2' = \int_0^\infty (u_2 - \bar{u}_2')^2 W_2'(u_2)\, du_2$$

gilt in unserer Näherung*)

$$\eta_1' = \eta_{12}(\bar{u}) + \left\{\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right\}^2_{u=\bar{u}} (\eta_1 + \eta_2),$$

$$\eta_2' = \eta_{21}(\bar{u}) + \left\{\frac{d\bar{u}_{21}}{du}\right\}^2_{u=\bar{u}} (\eta_1 + \eta_2),$$

dabei bedeutet

$$\eta_{12}(u) = \int_0^\infty [u_1 - \bar{u}_{12}(u)]^2 V_{12}(u_1, u)\, du_1,$$

und wenn man von zwei normalen Reihen ausgeht, so gilt also

$$\begin{aligned} \eta_1^* &= \eta_{12}(\bar{u}) + \left\{\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right\}^2_{u=\bar{u}} (\eta_1^* + \eta_2^*), \\ \eta_2^* &= \eta_{21}(\bar{u}) + \left\{\frac{d\bar{u}_{21}}{du}\right\}^2_{u=\bar{u}} (\eta_1^* + \eta_2^*). \end{aligned} \tag{10}$$

*) Vgl. Anm. 4.

Berücksichtigt man, daß entsprechend Nr. (3):

$$\eta_{12} = \eta_{21} \tag{11}$$

gilt, so erhält man*) aus Nr. (10):

$$\frac{\eta_1^*}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}} = \frac{\eta_2^*}{\frac{d\bar{u}_2^*}{dT}};$$

da dies aber für zwei beliebige Körper gilt, so muß der Quotient

$$\frac{\eta^*}{\frac{d\bar{u}^*}{dT}} = \psi(T) \tag{12}$$

für alle Körper dieselbe, d. h. eine universelle Funktion der Temperatur sein.

Es ist bemerkenswert, daß schon aus dem phänomenologischen zweiten Hauptsatz die Existenz einer solchen universellen Funktion folgt.

Vergleichen wir nun das Resultat der Näherungsrechnung mit dem Ergebnis der strengen Rechnung. Letztere ergab für die normale Verteilung $W^*$:

$$W^* = C(T)\,g(u)\,e^{\varphi(T)u};$$

bilden wir die Streuung

$$\eta^* = \int_0^\infty (u-\bar{u})^2\, W^*\, du,$$

so finden wir die Identität

$$\frac{d\bar{u}^*}{dT} = \frac{d\varphi}{dT}\eta^*,$$

setzen wir

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\psi(T)}, \tag{13}$$

so erhalten wir in Übereinstimmung mit Nr. (7):

$$\eta^* = \psi(T)\frac{d\bar{u}^*}{dT}.$$

## „Freie" und „normale" adiabatische Prozesse. „Normale" Kreisprozesse.

Wir betrachten nun einen homogenen Körper, dessen Zustand durch seinen Energieinhalt und sein Volumen bestimmt ist. Man denke etwa an ein Gas**) in einem zylindrischen Gefäß, das durch einen verschiebbaren Kolben abgesperrt ist. Indem man den Kolben hineindrückt oder herauszieht, wird dann das Gas komprimiert bzw. expandiert und es liegt so ein Körper vor, dessen Zustand man durch die Angabe des Energieinhaltes und des Volumens als gegeben ansehen kann.

*) Vgl. Anm. 5.

**) Man denke dabei nicht gerade an ein ideales Gas, sondern ganz allgemein an einen Körper, dessen Zustand durch Energie und Volumen bereits gegeben ist.

Expandiert man nun einen solchen Körper vom exakten*) Volumen $v_1$ adiabatisch bis zu dem exakten Volumen $v$, so wird sein Energieinhalt im expandierten Zustande durch seinen Energieinhalt im Anfangszustande exakt bestimmt. Dabei muß man freilich die Expansion hinreichend langsam leiten, sonst macht sich der Einfluß der Druckschwankungen bemerkbar.

Wir betrachten nun eine Reihe, welche aus unendlich vielen Exemplaren eines solchen Körpers besteht. Ist das Wahrscheinlichkeitsgesetz gegeben, welches die Energiestatistik der Reihe im Anfangszustand $v = v_1$ beschreibt, dann kann man leicht berechnen, welches Wahrscheinlichkeitsgesetz nach der Expansion die Statistik angibt, wenn wir nur die Energie eines Exemplars entlang der adiabatischen Expansion als Funktion der Anfangsenergie $u_1$ und des Volumens $v$ kennen. Bezeichnen wir das Wahrscheinlichkeitsgesetz, welches nach der Expansion bis zu dem Volumen $v$ herrscht, mit $W(u, v)$, so gilt nämlich die lineare partielle Differentialgleichung**)

$$\frac{\partial}{\partial u}\left[p(u, v)\, W(u, v)\right] - \frac{\partial}{\partial v} W(u, v) = 0. \tag{14}$$

Dabei ist $p(u, v)$ mit Hilfe der Adiabatenschar $u = u(u_1, v)$ so definiert, daß längs der Adiabate

$$du = -p\, dv$$

gilt. Es ist also

$$p(u, v) = -\frac{\partial u(u_1, v)}{\partial v}.$$

Es ist dann $p(u)$ nichts anderes als der zeitliche Mittelwert des Druckes, wenn der Energieinhalt des Körpers nicht schwankt, sondern den exakten Wert $u$ dauernd beibehält.

Man findet***) aus Nr. (14)

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = -\int_0^\infty p(u, v)\, W(u, v)\, du \tag{15}$$

oder kürzer

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = -p.$$

Für die Streuung findet man

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\int_0^\infty (u - \bar{u})\, p(u, v)\, W(u, v)\, du. \tag{16}$$

*) Vgl. Anm. 6.
**) Vgl. Anm. 7.
***) Vgl. Anm. 8.

Wie man aus Nr. (15) ersieht, ist der Abfall des Energiemittelwertes entlang der adiabatischen Expansion durch den jeweiligen Energiemittelwert $\bar{u}$ allein nicht bestimmt, sondern wird im allgemeinen durch die ganze Verteilung $W(u)$ mitbestimmt.

Geht man nun von einer normalen Reihe aus, so wird entlang der adiabatischen Expansion die Statistik keineswegs normal bleiben, sondern wird sich bei dieser „freien" adiabatischen Expansion mehr oder weniger von der normalen Statistik entfernen. Man kann jedoch auch so expandieren lassen, daß die Statistik dauernd normal bleibt und daß trotzdem ein Vorgang vorliegt, den man mit einem gewissen Recht auch als „adiabatisch" bezeichnen kann. Ein solcher „normaler" adiabatischer Prozeß kommt so zustande, daß man die Reihe, von einem normalen Zustand ausgehend, nur um unendlich wenig „frei adiabatisch" expandieren läßt, dann aber mit einem passend temperierten Reservoir in thermische Berührung bringt. Die Temperatur des Reservoirs wird so gewählt, daß es bei der Berührung im Mittel keine Wärme aufnimmt. Die Berührung bewirkt dann lediglich, daß in der Reihe sich wieder genau die normale Verteilung einstellt, von der die Verteilung nach der unendlich kleinen freien adiabatischen Expansion bereits um unendlich wenig abweicht. Nun wird wieder vom Reservoir getrennt und expandiert usw. Indem man so entlang der ganzen Expansion mit entsprechend temperierten Reservoiren Gleichgewicht aufrecht erhält, erzielt man eine Expansion, entlang welcher die Statistik normal bleibt. Wir wollen sie, weil die Reservoire dabei im Mittel keine Wärme aufnehmen, auch als adiabatische, und zwar als „normale" adiabatische Expansion bezeichnen zum Unterschied von der früher besprochenen „freien" adiabatischen Expansion. Geht man von einer Reihe mit normaler Verteilung aus, so läuft im allgemeinen der Energiemittelwert bei der Expansion entlang verschiedener Kurven im $(u, v)$-Diagramm je nachdem, ob man „frei" oder „normal" adiabatisch expandieren läßt.

Man kann nun eine Körperreihe in reversibler Weise auch erwärmen, indem man sie allmählich mit immer wärmeren Reservoiren in Berührung bringt. Der Energiemittelwert läuft dann im $(u, v)$-Diagramm entlang einer Ordinate. Indem wir Erwärmung bei konstantem Volumen mit „normaler" adiabatischer Expansion geeignet kombinieren, haben wir es also in der Hand, den Energiemittelwert in reversibler Weise entlang beliebiger Kurven zu führen und haben dabei stets normale Statistik. Bei diesen normalen Prozessen läßt sich die Schlußweise der

klassischen Thermodynamik ohne weiteres in Anwendung bringen. Durchläuft der Energiemittelwert in dieser Weise eine geschlossene Kurve, so muß für die dabei beteiligten Reservoire

$$\bar{S} = 0$$

gelten*). Es muß daher bei einem Körper, dessen Zustand durch Energieinhalt und Volumen bestimmt ist,

$$d\bar{S} = -\frac{\bar{p}^* dv + d\bar{u}^*}{T}$$

ein vollständiges Differential sein, was die Beziehung

$$\bar{p}^* + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} = T\frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T} \tag{17}$$

liefert. Dabei ist

$$\bar{p}^*(T) = \int_0^\infty p(u)\, W^*(u, T)\, du,$$

so daß entlang der „normalen" adiabatischen Expansion gemäß Nr. (15)

$$d\bar{u} = -\bar{p}^* dv$$

gilt.

## Temperaturabhängigkeit der normalen Verteilung. Bestimmung aus der Thermodynamik**).

Da der Quotient

$$\frac{\eta^*}{\frac{d\bar{u}^*}{dT}} = \psi(T)$$

für alle Körper dieselbe Zahl ist, so ist er bestimmt, sobald man für einen einzigen Körper $\eta^*$ als Funktion der Temperatur ermittelt hat.

*) Es sei an die analoge Betrachtung in der klassischen Thermodynamik erinnert. Dort ist für alle reversiblen Kreisprozesse

$$S = 0.$$

Dies läuft darauf hinaus, daß

$$dS = -\frac{p\,dv + du}{T}$$

ein vollständiges Differential ist. Hieraus ergibt sich die Beziehung

$$p + \frac{\partial u}{\partial v} = T\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Dabei ist $p$ der Druck und längs der Adiabate gilt für die zugeführte Arbeit

$$du = -p\,dv.$$

**) Vgl. Anm. 12.

Liegt nun eine Reihe mit normaler Energiestatistik vor, so weiß man zwar, wie sich die Statistik entlang der „freien" adiabatischen Expansion verändert (vgl. Nr. 14), doch ist damit nicht viel gewonnen, weil entlang dieser Expansion im allgemeinen keineswegs die zu dem jeweiligen Energiemittelwert $\bar{u}$ gehörende normale Statistik vorliegt. Man wird aber sehen, daß bei solchen Körpern, für welche $p$ von der Form ist

$$p(u,v) = uf(v),$$

die Statistik entlang der „freien" adiabatischen Expansion, stets normal bleiben muß, wenn der zweite Hauptsatz zu Recht besteht*). Man sieht zunächst, daß bei diesen Körpern der Abfall des Energiemittelwertes (vgl. Nr. 15)

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = f(v)\int_0^\infty u\,W(u)\,du = f(v)\,.\,\bar{u}$$

nur von dem jeweiligen Energiemittelwert $\bar{u}$ allein abhängt und nicht durch die ganze Verteilung $W(u)$ mitbestimmt wird. Daraus folgt unmittelbar, daß wenn man von einer Reihe mit normaler Energieverteilung ausgeht, der Energiemittelwert bei der freien adiabatischen Expansion entlang derselben Kurve im $(u,v)$-Diagramm läuft wie bei der normalen Expansion. Dies sieht man, indem man sich vergegenwärtigt, daß die normal adiabatische Expansion aus unendlich kleinen freien Expansionen zusammengesetzt ist und die Berührung mit dem Reservoir, welche zur Normalhaltung der Verteilung dient, den Energiemittelwert $u$ jeweils unverändert läßt. Im vorliegenden Falle wird dann aber $\frac{d\bar{u}}{dv}$ durch diese Berührung auch nicht beeinflußt, so daß wir dieselbe Funktion $\bar{u}(v)$ erhalten wie bei der freien Expansion.

Diese Eigenschaft der hervorgehobenen Körperklasse gestattet es, einen Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz zu konstruieren, wenn man bei den ihr angehörenden Körpern annimmt, daß die ursprünglich normale Verteilung bei der freien adiabatischen Expansion nicht normal bleibt. Um dies einzusehen, kann man von einer normalen Reihe ausgehen und diese bis zu einem bestimmten Volumen frei adiabatisch expandieren lassen. Man nehme nun versuchsweise an, die Verteilung wäre nach der Expansion nicht mehr normal. Dann kann man eine fremde normale Reihe dadurch infizieren, daß man je eines ihrer Exemplare paarweise mit den Exemplaren unserer nicht normalen Reihe in Berührung

*) Das ideale Gas und der mit Strahlung erfüllte Hohlraum gehören zum Beispiel in diese Kategorie.

bringt und nach hinreichend langer Zeit wieder trennt. Hierdurch hat man erreicht, daß nunmehr die Hilfsreihe auch „nicht normal“ geworden ist*). Dabei sind die Energiemittelwerte der Reihen bei dieser Berührung unverändert geblieben, falls man die Hilfsreihe von passender Temperatur gewählt hat. Allerdings wurde dabei auch die Statistik unserer expandierten Reihe abgeändert, und dies hat nun zur Folge, daß man im allgemeinen nicht den ursprünglichen Energiemittelwert zurückerhält, wenn man diese nun wieder adiabatisch bis zum Ausgangsvolumen komprimiert. Bei den erwähnten Körpern, für welche

$$p(u,v) = uf(v)$$

gilt, läuft jedoch der Energiemittelwert bei dieser Kompression, trotz abgeänderter Statistik auf derselben Kurve, wie bei der vorangehenden Expansion (und man kann dann selbstverständlich auch noch ihre Statistik zur normalen machen, dadurch, daß man sie mit einem passend temperierten Reservoir in Berührung bringt). So wäre also die einzige Veränderung, welche in diesem Falle hinterbleibt, die, daß die normale Statistik der Hilfsreihe abgeändert wurde. Da dies wegen der Stabilität unmöglich ist, muß also bei diesen Körpern die Statistik entlang der „freien“ adiabatischen Expansion stets normal bleiben.

Daher brauchen wir, um $\psi(T)$ zu erhalten, bloß zu berechnen, wie sich bei diesen Körpern die Streuung $\eta$ entlang der „freien“ Expansion verändert, wenn wir von einer normalen Statistik ausgehen; die normale Streuung muß sich dann entlang der „normalen“ Expansion ebenso ändern.

Nun ändert sich aber längs der „freien“ adiabatischen Expansion die Streuung gemäß Nr. (16)

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\int_0^\infty (u-\bar{u})\,p(u,v)\,W(u,v)\,du.$$

Für die hervorgehobene Körperklasse, für welche

$$p(u,v) = uf(v)$$

gilt, ist dementsprechend im normalen Anfangszustand der Abfall der Streuung**)

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\psi(T)\frac{\partial\bar{u}}{\partial T}f(v). \tag{18}$$

Bei der „normalen“ adiabatischen Expansion ist andererseits der Abfall

$$\frac{d\eta^*}{dv} = \frac{\partial}{\partial v}\eta^* + \frac{dT}{dv}\frac{\partial}{\partial T}\eta^*, \tag{19}$$

*) Vgl. Anm. 9.
**) Vgl. Anm. 10.

und dies geht für Körper der hervorgehobenen Körperklasse über in *)

$$\frac{d\eta^*}{dv} = -T\frac{d\psi}{dT}\frac{\partial \bar{u}}{\partial T}f(v). \tag{20}$$

Die Forderung, daß die Streuung bei der „freien" und bei der „normalen" Expansion sich in gleicher Weise ändert, ergibt so gemäß Nr. (18) und Nr. (20) für $\psi$ die Differentialgleichung

$$T\frac{d\psi}{dT} - 2\psi = 0.$$

Es ist also

$$\psi = k.T^2. \tag{21}$$

Und die Formel für die normale Streuung lautet:

$$\eta^* = kT^2\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}.$$

Dabei ist $k$ eine Integrationskonstante, deren Wert aus der Erfahrung genommen werden muß, da darüber die thermodynamische Theorie nichts aussagen kann. Wohl aber fordert die Thermodynamik, daß der Quotient

$$\frac{\eta^*}{T^2\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}} = k$$

für alle Körper dieselbe Zahl, also eine universelle Konstante sei. Beim Vergleich mit der molekularen Theorie erkennt man ihre Identität mit der sogenannten Boltzmannschen Konstante.

Für die Funktion $\varphi$ erhält man gemäß Nr. (13)

$$\varphi = -\frac{1}{kT}.$$

## Adiabatische Invarianz des statistischen Gewichts.

Nachdem die Funktion $\varphi$ mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes so ermittelt wurde, gewinnt die normale Energiestatistik der Körper die Form

$$W^* = C(T)g(u)e^{-\frac{u}{kT}}, \tag{22}$$

dabei ist

$$C(T) = \frac{1}{\int_0^\infty g(u)e^{-\frac{u}{kT}}du}. \tag{23}$$

*) Vgl. Anm. 11.

Die Gleichung für den „thermodynamischen" Körper Nr. (17):

$$\bar{p}^* + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} = T \frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}$$

lautet also ausführlich geschrieben

$$\frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} + \frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}. \tag{24}$$

Dabei sind sowohl $p$ wie $g$ Funktionen von $u$ und $v$. Durch eine einfache Umformung erhält man daraus*)

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \left\{ \frac{\partial}{\partial u}[pg] - \frac{\partial}{\partial v} g \right\} e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = 0$$

und durch Integration nach $T$

$$\int_0^\infty \left\{ \frac{\partial}{\partial u}[pg] - \frac{\partial}{\partial v} g + K(v) g \right\} e^{-\frac{u}{kT}} du = 0.$$

Dabei ist $K(v)$ die Integrationskonstante, welche nur noch eine Funktion von $v$ ist. Weil die Gleichung für alle Temperaturen $T$ gilt, so gilt auch

$$\frac{\partial}{\partial u}[pg] - \frac{\partial}{\partial v} g + K(v) g = 0. \tag{25}$$

Bei allen „thermodynamischen" Körpern, für welche also Nr. (17) gilt, gehorchen die Funktionen $p$ und $g$ der Beziehung Nr. (25).

Da die Funktionen $g(u)$ nur bis auf einen vom Volumen noch abhängigen Faktor definiert sind**), so hat man eine gewisse Freiheit, um $g$ geeignet zu normieren. Setzt man

$$G(u) = \gamma(v) g(u)$$

und führt man dann $G$ in die Beziehung Nr. (25) ein, so sieht man, daß es sich durch passende Wahl von $\gamma(v)$ stets erreichen läßt, daß die so normierte Gewichtsfunktion $G$ die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial u}[pG] - \frac{\partial}{\partial v} G = 0 \tag{26}$$

*) Vgl. Anm. 13.

**) Vgl. Anmerkung auf S. 763.

erfüllt*). Es gehorcht also $G(u)$ derselben partiellen Differentialgleichung, welche bei der „freien" adiabatischen Expansion für irgend eine Verteilung $W(u)$ gilt [vgl. Nr. (14)]. Sie wurde oben abgeleitet als hinreichende Bedingung dafür, daß bei der freien adiabatischen Expansion von $v_1$ bis $v_2$, durch welche $u_1$ in $u_2$ übergeführt wird, die Beziehung gelten soll

$$W(u_1, v_1)\, du_1 = W(u_2, v_2)\, du_2.$$

Demgemäß gilt auch

$$G(u_1, v_1)\, du_1 = G(u_2, v_2)\, du_2$$

und es ist also

$$G\, du$$

entlang einer „freien" adiabatischen Expansion invariant.

## Die Entropie einer Verteilung.

In manchen Fällen ist es mit Hilfe sehr einfacher reversibler Prozesse möglich, eine nicht normale Verteilung in die normale Verteilung von demselben Energiemittelwert überzuführen. Dabei läßt sich eine ganz bestimmte Entropieverminderung der an diesen Prozessen beteiligten Hilfsreservoire erzwingen, so daß es aus thermodynamischen Gründen angebracht erscheint, einer bestimmten Verteilung eine bestimmte Entropie zuzuordnen, über welche man leicht auch quantitative Aussagen machen kann.

Wir betrachten hierzu wieder einen Körper, dessen Zustand durch Energieinhalt und Volumen bestimmt ist. Wenn eine Reihe solcher Körper bei $v = v_a$ im normalen Zustand vorliegt und wir dieselbe bis zu dem Volumen $v_b$ einmal „normal" adiabatisch, ein andermal „frei" adiabatisch expandieren lassen, so läuft der Energiemittelwert von demselben Punkte $A$ bei $v_a$ ausgehend entlang zweier verschiedener Kurven (Fig. 1). Während wir bei der „normalen" Expansion entlang der unteren Kurve laufend im Punkte $B^*$ ankommen, kommen wir bei der „freien" Expansion entlang der oberen Kurve laufend bei $B$ an. Dabei werden wir bei der „freien" Expansion im Punkte $B$ mit einer Energiestatistik

*) Wenn man $G$ in Nr. (25) einführt, so erhält man

$$\frac{1}{\gamma}\left\{\frac{\partial}{\partial u}[pG] - \frac{\partial}{\partial v}G\right\} + G\left\{K(v)\frac{1}{\gamma} - \frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{\gamma}\right\} = 0,$$

wird also $\gamma(v)$ so gewählt, daß

$$\left\{K(v)\frac{1}{\gamma} - \frac{\partial}{\partial v}\frac{1}{\gamma}\right\} = 0$$

gilt, so erfüllt $G$ die Gleichung Nr. (26).

ankommen, welche von der dem Energiemittelwert $\bar{u}_B$ zugehörigen normalen Statistik abweicht.

Liegt nun umgekehrt von vornherein diese „nicht normale" Reihe bei $B$ vor, so können wir die Statistik in reversibler Weise in die dem Energiemittelwert $\bar{u}_B$ zugehörige normale Statistik überführen, indem wir die Reihe „frei" adiabatisch bis $v = v_a$ komprimieren, sodann die nunmehr bereits normale Reihe „normal" adiabatisch bis $v = v_b$ expandieren lassen und dann noch eine Erwärmung bei festem Volumen vornehmen. Bei der Kompression läuft dann der Energiemittelwert auf der oberen Kurve bis $A$ und bei der darauf folgenden Expansion sodann entlang der unteren Kurve bis $B^*$; wir brauchen also nur noch bei

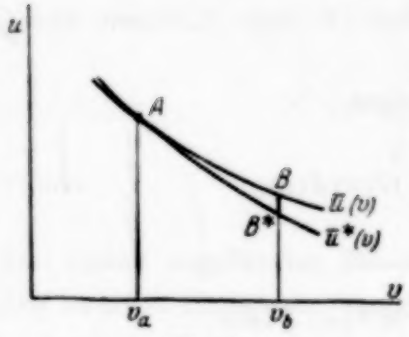


Fig. 1.

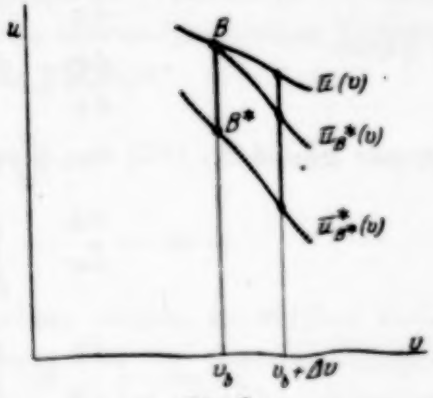


Fig. 2.

festem Volumen zu erwärmen, bis der Energiemittelwert von $B^*$ bis $B$ gelangt. Dann haben wir bei unverändertem Energiemittelwert $u_B$ die Verteilung in die normale übergeführt, wobei eine Entropieabnahme der Reservoire lediglich anläßlich der Erwärmung bei festem Volumen erfolgt, so daß ihr Betrag $\mathfrak{S}$ durch das Integral

$$\mathfrak{S} = \int_{B^*}^{B} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} \frac{dT}{T}$$

angegeben ist. Wir wollen zunächst den Differentialquotienten $\frac{d\mathfrak{S}}{dv}$ berechnen. Zu diesem Zwecke ziehen wir die von $B$ ausgehende Kure $\bar{u}^*_B$, entlang welcher der Energiemittelwert bei der normalen adiabatischen Expansion abfällt, wenn wir von einer normalen Reihe bei $B$ ausgehen. Da die Entropie bei der adiabatischen Expansion konstant bleiben muß und die Entropiedifferenz zwischen zwei normalen Reihen bei demselben

Volumen durch das Integral über $\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} \Big/ T$ gegeben ist, so ist also bei der Expansion

$$\int_{\bar{u}^* = \bar{u}^*_B}^{\bar{u}^* = \bar{u}^*_{B'}} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} \frac{dT}{T} = 0$$

und es ist daher im Punkte $B$ bis auf Glieder höherer Ordnung

$$\Delta \mathfrak{S} = \frac{\Delta \bar{u} - \Delta \bar{u}^*}{T}.$$

Und also

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dv} = \frac{1}{T}\left(\frac{d\bar{u}}{dv} - \frac{d\bar{u}^*}{dv}\right)$$

oder kürzer

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{T}, \tag{27}$$

wenn man gemäß Nr. (15) die Bezeichnungen

$$p = -\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty p(u)\, W(u)\, d(u),$$

$$p^* = -\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty p(u)\, W^*(u; T)\, du$$

einführt. Es gilt nun, wie man sich leicht überzeugt*), die Identität

$$\frac{p^* - p}{T} = \frac{d}{dv}\left(k\int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*}\, du - k\int_0^\infty W \log \frac{g}{W}\, du\right).$$

Es ist also $\mathfrak{S}$ gemäß Nr. (27) und entsprechend der Anfangsbedingung $\mathfrak{S} = 0$ für $v = v_a$ gegeben durch

$$\mathfrak{S} = k\int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*}\, du - k\int_0^\infty W \log \frac{g}{W}\, du. \tag{28}$$

Wollen wir einer Energiestatistik eine bestimmte Entropie zuordnen, und zwar so, daß die Entropiedifferenz $S_1 - S_2$ zweier Statistiken gleich der Entropieabnahme der Reservoire sei, welche man beim Überführen der Verteilung 2 in die Verteilung 1 pro Exemplar im Mittel erzwingt, so müssen wir schreiben

$$S - S^* = -\mathfrak{S}$$

*) Vgl. Anm. 14.

und also

$$S - S^* = k \int_0^\infty W \log \frac{g}{W} du - k \int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*} du.$$

Man kann hier leicht zeigen, daß im allgemeinen

$$S_1 - S_2 = k \int_0^\infty W_1 \log \frac{g}{W_1} du - k \int_0^\infty W_2 \log \frac{g}{W_2} du \qquad (29)$$

gilt, wenn die beiden Verteilungen durch Kombination von „freier" adiabatischer Expansion, „normaler" adiabatischer Expansion und Erwärmen bei festem Volumen ineinander übergeführt werden können*) und die Volumina 1 und 2 identisch sind. Die letztere Einschränkung fällt fort, falls man statt $g$ die gemäß Gleichung Nr. (26) normierte Gewichtsfunktion $G$ verwendet, so daß es aus rein thermodynamischen Gründen angebracht erscheint, einer Verteilung die Entropie

$$S = k \int_0^\infty W \log \frac{G}{W} du \qquad (30)$$

zuzuordnen.

---

Die bisher angeführten Beispiele sollten zeigen, in welcher Weise man den zweiten Hauptsatz handhaben muß, um die Gesetzmäßigkeiten der Schwankungserscheinungen zu erhalten. Es ist offenbar möglich, auf Grund des zweiten Hauptsatzes durch phänomenologische Betrachtungen die statistische Thermodynamik aufzubauen. Immerhin ist auf diesem Wege nicht leicht vorwärts zu kommen und es scheint uns daher vernünftiger, einen von Einstein eingeschlagenen Weg**) zu verfolgen, wenn man die statistischen Gesetze der Thermodynamik gewinnen will. Hier hatten wir allerdings noch ein anderes Ziel im Auge. Wir wollten nämlich zeigen, daß der zweite Hauptsatz auch angesichts der Schwankungserscheinungen nichts von seinem dogmatisch strengen Charakter verliert und keineswegs zu einem nur angenähert gültigen Gesetz herabsinkt, sondern sich nur in einer höheren Harmonie auflöst und so auch noch die Gesetze der Schwankungen festlegt.

*) Für zwei Verteilungen, die sich nicht in solcher Weise ineinander überführen lassen, dürfte es schwerer sein, die Richtigkeit der Formel Nr. (29) mit unseren Hilfsmitteln zu beweisen.

**) Da wir a. a. O. Gelegenheit haben, hierauf näher einzugehen, möchten wir hier nur kurz auf die anscheinend nicht hinreichend bekannte Arbeit von Einstein hinweisen. (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 820, 1914.)

Die vorliegende Arbeit ist eng mit meiner Dissertation verknüpft, die im Druck nicht erscheint*). Ich darf wohl die Gelegenheit benutzen, Herrn Professor v. Laue für seine freundliche Anteilnahme und sein wohlwollendes Fördern auch an dieser Stelle wärmsten Dank zu sagen.

Anmerkungen:

1) Ist der Energieinhalt des Exemplars aus der Reihe 1) $u_1$ und des aus der Reihe 2) $u_2$, so ist der Energieinhalt des aus beiden zusammengesetzten Körpers

$$u = u_1 + u_2.$$

Gilt nun für eine Größe $u_1$ das Wahrscheinlichkeitsgesetz $W_1$ und für eine Größe $u_2$ das Wahrscheinlichkeitsgesetz $W_2$, so gilt, wenn die beiden Größen voneinander statistisch unabhängig sind, für die Summe $u$ das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$W(u) = \int_0^u W_1(\xi)\, W_2(u - \xi)\, d\xi.$$

2) Wir schreiben (vgl. Nr. (19):

$$\frac{1}{\int_0^\infty g(u)\, e^{-\frac{u}{kT}} du} = C(T), \tag{31}$$

es gilt dann die Identität

$$\frac{d}{dT} \log C(T) = -\frac{\bar{u}^*}{kT^2},$$

durch Integration erhält man also

$$C(T) = e^{\int_T^A \frac{\bar{u}^*(T)}{kT^2} dT},$$

wobei $A$ die Integrationskonstante bedeutet. Nun geht aber $C(T)$, wenn $T$ gegen 0 geht, bei jeder Wahl von $g(u)$ gegen Unendlich [vgl. Nr. (31)], und es geht also auch das Integral im Exponenten gegen Unendlich. Man sieht daraus, daß man bei keiner Wahl von $g$ erreichen kann, daß $\bar{u}^*$ mit $T^4$ abfällt (wie es bei dem mit schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraum sein müßte), denn dann würde ja jenes Integral für $T = 0$ nicht unendlich werden.

3) Wenn wir zwei Reihen mit den Verteilungen $W_1$ und $W_2$ miteinander in der geschilderten Weise in Berührung bringen, dann gilt für die so entstehende Reihe, deren Exemplare also aus je zwei Körpern zusammengesetzt sind,

$$W(u) = \int_0^u W_1(\xi)\, W_2(u - \xi)\, d\xi.$$

Wir fragen nun nach den neuen Verteilungen in den beiden Reihen, wenn wir sie nach hinreichend langer Berührung wieder trennen. Hätten die zusammengesetzten Exemplare alle denselben Energieinhalt $u$, so wären diese beim Trennen entstehenden neuen Verteilungen durch $V_{12}(u_1, u)du_1$ bzw. $V_{21}(u_2, u)du_2$ angegeben. Da jedoch die zusammengesetzten Exemplare nicht alle dieselbe Energie enthalten, vielmehr die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie eines solchen Exemplars zwischen $u$ und $u + du$ liegt, durch ein Wahrscheinlichkeits-

*) Dissertation Berlin 1922.

gesetz $W(u)\,du$ geregelt wird, so wird die neue Energieverteilung etwa der Reihe 1) nach dem Trennen angegeben durch das Integral

$$W_1'(u_1) = \int_0^\infty V_{12}(u_1, u)\, W(u)\, du. \tag{32}$$

Für den neuen Energiemittelwert

$$\bar{u}_1' = \int_0^\infty u_1\, W_1'(u_1)\, du_1$$

finden wir, wenn wir $W_1'$ aus Nr. (32) einsetzen und die Bezeichnung

$$\bar{u}_{12}(u) = \int_0^u u_1\, V_{12}(u_1, u)\, du_1$$

einführen,

$$\bar{u}_1' = \int_0^u \bar{u}_{12}(u)\, W(u)\, du$$

und in unserer Näherung [vgl. Nr. (6)]

$$\bar{u}_1' = \bar{u}_{12}(\bar{u}) + \left\{\frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2}\right\}_{u=\bar{u}} \cdot \eta;$$

dabei bedeutet $\eta$:

$$\eta = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2\, W(u)\, du$$

und es ist Nr. (3) entsprechend

$$\eta = \eta_1 + \eta_2.$$

Es ergibt sich so Nr. (8).

4) Für die Streuung der neuen Verteilung

$$\eta_1' = \int_0^\infty (u_1 - \bar{u}_1')^2\, W_1'(u_1)\, du_1$$

ergibt sich, wenn man $W_1'$ aus Nr. (32) einsetzt und die Bezeichnung

$$\eta_{12} = \int_0^\infty [u_1 - \bar{u}_{12}(u)]^2\, V_{12}(u_1, u)\, du_1$$

einführt, in unserer Näherung [vgl. Nr. (6)]

$$\eta_1' = \eta_{12}(u) + \left\{\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right\}^2_{u=\bar{u}} (\eta_1 + \eta_2)$$

es sind dabei die Glieder, welche Produkte von Streuungen enthalten, vernachlässigt worden).

5) In Nr. (10) substituieren wir für $\left\{\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right\}_{u=\bar{u}^*}$

$$\left\{\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right\}_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT} + \frac{d\bar{u}_2^*}{dT}},$$

dies ist in unserer Näherung gestattet, denn es ist gemäß Nr. (9)

$$\bar{u}_{12}[\bar{u}^*(T)] \simeq \bar{u}_1^*(T),$$

es ist also

$$\left(\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right)_{u=\bar{u}^*(T)} = \frac{d\bar{u}_1^*}{dT}\frac{dT}{d\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}^*}{dT}}$$

und da

$$\bar{u}^*(T) = \bar{u}_1^*(T) + \bar{u}_2^*(T)$$

gilt, so ist

$$\left(\frac{d\bar{u}_{12}}{du}\right)_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT} + \frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}.$$

Ganz analog findet man

$$\left(\frac{d\bar{u}_{21}}{du}\right)_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT} + \frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}.$$

Es stellt nun Nr. (10) ein homogenes Gleichungssystem dar für $\nu_1^*$, $\nu_2^*$ und $\nu_{12} = \nu_{21}$, und man findet daraus

$$\frac{\nu_1^*}{\nu_2^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}.$$

[6]) Genau genommen, dürfen wir nicht von einem exakten Volumen $v$ ausgehen, sondern von einem Zustand, bei welchem der Kolben noch innerhalb eines endlichen, wenn auch sehr kleinen Intervalls frei beweglich ist. Lassen wir auf den Kolben nämlich eine konstante Kraft wirken, welche dem Druck des Gases im Mittel das Gleichgewicht hält, so wird der an sich freie Kolben nicht in Ruhe verharren, sondern eine Art Brownsche Bewegung ausführen und von der Gleichgewichtslage bald mehr, bald weniger entfernt zu liegen kommen. Wollen wir seine Lage auf ein kleines Intervall einschränken, indem wir etwa von beiden Seiten je einen Stellring langsam heranschieben, so müssen wir Arbeit leisten. Dieser Vorgang ist mit der Kompression eines aus einem einzigen Molekül bestehenden Gases vergleichbar. Die aufzuwendende Arbeit geht gegen Unendlich, wenn das Intervall gegen 0 konvergiert. Wir können aber ein für allemal irgend ein kleines Intervall, im Volumen ausgedrückt etwa $\Delta$, festsetzen, innerhalb dessen sich der Kolben frei bewegen kann: die Arbeit, die geleistet werden muß, um von einem Volumen zwischen $v_1$ und $v_1 + \Delta$ auf ein anderes Volumen zwischen $v_2$ und $v_2 + \Delta$ zu kommen, ist dann lediglich die Kompressionsarbeit für das Gas im zylindrischen Gefäß, vorausgesetzt, daß nur $\Delta$ genügend klein ist.

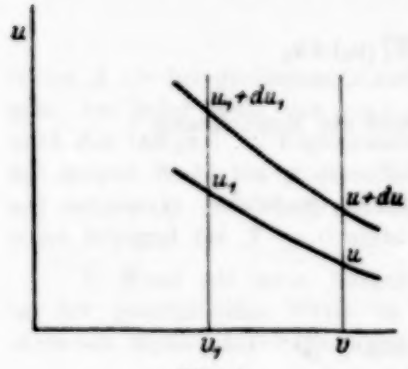


Fig. 3.

[7]) Die Ordinate bei $v_1$ (Fig. 3) wird durch die Adiabatenschar

$$u = u(u_1, v)$$

auf die Ordinate bei $v$ abgebildet. Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Punkt auf der linken Ordinate zwischen $u_1$ und $u_1 + du_1$ zu liegen kommt

$$W(u_1, v_1)\, du_1,$$

so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ihr Bild auf der rechten Ordinate zwischen $u$ und $u + du$ liegt:

$$W(u, v)\, du = W(u_1, v_1)\, du_1.$$

Es gilt also

$$W[u(u_1, v_1), v] \frac{\partial u(u_1, v)}{\partial u_1} = W(u_1, v_1).$$

Differenziert man diese Gleichung partiell nach $v$ bei festem $u_1$ und $v_1$, und setzt man dann $v = v_1$, so erhält man, wenn man die Bezeichnung

$$\frac{\partial u(u_1, v)}{\partial v} = -p(u, v)$$

einführt,

$$\frac{\partial}{\partial u}(pW) - \frac{\partial}{\partial v} W = 0.$$

[8]) Es ist

$$\bar{u}(v) = \int_0^\infty u\, W(u, v)\, du$$

und unter den nötigen Stetigkeitsannahmen

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty u \frac{\partial}{\partial v} W\, du.$$

Indem man aus der partiellen Differentialgleichung Nr. (14) $\frac{\partial}{\partial v} W$ substituiert,

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty u \frac{\partial}{\partial u}(pW)\, du,$$

hieraus erhält man durch partielle Integration, wenn man $(pW)_0^\infty = 0$ setzt,

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = -\int_0^\infty pW\, du.$$

Ähnlich erhält man auch aus der partiellen Differentialgleichung Nr. (14) für

$$\varepsilon = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2\, W(u)\, du$$

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = -2\int_0^\infty (u - \bar{u})\, pW\, du.$$

[9]) Wir zeigen zunächst, daß man zu einer nichtnormalen zusammengesetzten Reihe kommt, wenn man je ein Exemplar einer Reihe mit normaler Statistik $W_1^*(u)$ mit je einem Exemplar einer zweiten Reihe mit nichtnormaler Energiestatistik $W_2(u)$ thermisch in Berührung bringt. Die Statistik der zusammengesetzten Reihe ist angegeben durch

$$W(u) = \int_0^u W_1^*(u - \xi)\, W_2(\xi)\, d\xi.$$

Andererseits erhält man, wenn man zwei normale Reihen zusammensetzt, die zusammengesetzte Reihe mit normaler Statistik; es ist

$$W^*(u) = \int_0^u W_1^*(u-\xi)\, W_2^*(\xi)\, d\xi.$$

Ziehen wir diese beiden Gleichungen voneinander ab, so erhalten wir

$$W^*(u) - W(u) = \int_0^u W_1^*(u-\xi)\,\{W_2^*(\xi) - W_2(\xi)\}\, d\xi.$$

Wäre nun $W = W^*$, so würde für alle $u$

$$\int_0^u W_1^*(u-\xi)\{W_2^*(\xi) - W_2(\xi)\}\, du \equiv 0$$

gelten, was nicht möglich ist, wenn

$$W_2 \not\equiv W^*.$$

Um zu beweisen, daß durch die Berührung mit einer nichtnormalen Reihe die ursprünglich normale Reihe in der Tat infiziert wird, müssen wir noch zeigen, daß man beim Spalten einer solchen nichtnormalen zusammengesetzten Reihe wieder nichtnormale Reihen bekommt. Dies ist auch der Fall, denn beim Spalten erhält man die Statistik (vgl. Nr. (32)

$$W_1'(u_1) = \int_0^\infty \frac{g_1(u_1)\, g_2(u-u_1)}{g_{12}(u)}\, W(u)\, du.$$

Und da andererseits

$$W_1^*(u_1) = \int_0^\infty \frac{g_1(u_1) g_2(u-u_1)}{g_{12}(u)}\, W^*(u)\, du$$

gilt, so müßte im Falle $W_1' = W_1^*$

$$\int_0^\infty g_2(u-u_1)\, \frac{W^*(u) - W(u)}{g_{12}(u)}\, du \equiv 0$$

für alle $u_1$ gelten, was nicht möglich ist, wenn

$$W \not\equiv W^*$$

und die in Betracht kommenden Funktionen hinreichend stark für $u = \infty$ verschwinden.

[10]) Die Gleichung Nr. (16) ergibt für die hervorgehobene Körperklasse $[p = u f(v)]$

$$\frac{d\eta}{dv} = -2 f(v) \int_0^\infty u(u-\bar{u})\, W(u)\, du.$$

Da die Identität besteht

$$\int_0^\infty u(u-\bar{u})\, W(u)\, du = \int_0^\infty (u-\bar{u})^2\, W(u)\, du = \eta,$$

so können wir auch schreiben

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\eta f(v)$$

und für den normalen Anfangszustand müssen wir

$$\eta = \eta^* = \psi(T)\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}$$

setzen. Wir erhalten also für den Abfall der Streuung bei der freien Expansion

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\psi(T)\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v).$$

[11]) Setzen wir

$$\eta^* = \psi(T)\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T},$$

so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial v}\eta^* = \psi\frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial v \partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial T}\eta^* = \frac{\partial \psi}{\partial T}\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} + \psi\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2}.$$

Es gilt nun für alle Körper für den Temperaturabfall bei der adiabatischen Expansion

$$\frac{dT}{dv} = -\frac{T\dfrac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}}{\dfrac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}},$$

so daß gemäß Nr. (19)

$$\frac{d\eta^*}{dv} = \psi\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} - \frac{T\dfrac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}}{\dfrac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}}\left(\frac{d\psi}{dT}\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} + \psi\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2}\right),$$

für unsere hervorgehobene Körperklasse, für welche

$$p(u, v) = u f(v)$$

gilt, ist nun

$$\frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T} = \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v)$$

und da allgemein für die Körper entsprechend Nr. (17)

$$\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} = T\frac{\partial^2 \bar{p}^*}{\partial T^2}$$

gilt [man erhält dies durch Differentiation aus Nr. (17)], so gilt in unserem Falle

$$\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} = T\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2} f(v).$$

Es ergibt sich daher

$$\frac{d\eta^*}{dv} = -T\frac{d\psi}{dT}\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v).$$

[12]) Bei der Betrachtung im Text spielten die Körper, für welche

$$p(u, v) = u f(v)$$

gilt, eine ausgezeichnete Rolle. Man kann aber die Funktion $\varphi(T)$ auch ermitteln, ohne eine Körperklasse zu bevorzugen. Betrachten wir zwei Körper, die miteinander im Wärmegleichgewicht stehen; der Zustand dieses Körperpaares sei dann durch die Angabe der Volumina $v_1$ und $v_2$ und die Gesamtenergie $u$ bestimmt. Wir können nun einen adiabatischen Prozeß in reversibler Weise durchführen, indem wir $v_1$ und $v_2$ langsam ändern, während die beiden Körper thermisch

verbunden bleiben. Wir können so etwa $v_2$ als Funktion von $v_1$ eine beliebig geschlossene Kurve in reversibler Weise durchlaufen lassen und berechnen, wie sich entlang dieser Kurve die Gesamtenergie $u$ ändert.

Geht man von einer Reihe solcher zusammengesetzten Körper mit normaler Energiestatistik aus und läßt dann $v_2$ als Funktion von $v_1$ eine geschlossene Kurve durchlaufen, so darf dabei der Energiemittelwert der Reihe nicht abgenommen haben, wenn der zweite Hauptsatz zu Recht besteht. Läßt man $v_2$ als Funktion von $v_1$ eine bestimmte geschlossene Kurve durchlaufen und bezeichnet man die Änderung des Energieinhaltes von einem Exemplar dabei mit $\mathcal{J}(u)$, so muß also

$$\int_0^\infty \mathcal{J}(u) W^*(u)\, du \geq 0 \tag{33}$$

sein. Führen wir für die adiabatische Veränderung bei festem $v_2$ die Bezeichnung

$$\frac{du}{dv_1} = -P_1(v_1, v_2, u)$$

ein, und analog bei festem $v_1$

$$\frac{du}{dv_2} = -P_2(v_1, v_2, u),$$

so gilt, wenn die Kurve innerhalb einer genügend engen Umgebung des Ausgangspunktes verläuft, je nach Umlaufssinn

$$\frac{\mathcal{J}}{f} = \frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1}$$

bzw.

$$\frac{\mathcal{J}}{f} = -\left(\frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1}\right).$$

Dabei bezeichnet $f$ die umschlossene Fläche und es ist etwa $\frac{dP_1}{dv_2}$ ausführlich geschrieben

$$\frac{dP_1}{dv_2} = \frac{\partial P_1}{\partial v_2} + \frac{\partial P_1}{\partial u}\left\{\frac{du}{dv_2}\right\}_{v_1 = \text{const}}.$$

Da Nr. (33) sowohl für den einen als auch für den anderen Umlaufssinn gelten muß, so ist

$$\int_0^\infty \mathcal{J}(u) W^*(u)\, du = 0$$

oder, indem man

$$W^* = C(T) g(u) e^{q(T) u}$$

berücksichtigt,

$$\int_0^\infty \mathcal{J}(u) g(u) e^{q(T) u}\, du = 0,$$

und da dies für alle Werte $T$ bzw. $q$ gelten muß, so gilt auch für alle $u$

$$\mathcal{J} = 0$$

und es ist also

$$\frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1} = 0. \tag{34}$$

[Man sieht, daß $d u = P_1 d v_1 + P_2 d v_2$ ein vollständiges Differential ist, d. h. es muß $u$ eine Funktion von $(v_1, v_2)$ sein.]

Es ist nun gemäß Nr. (15)

$$P_1(u) = \int_0^\infty p_1(u_1) V_{12}(u_1, u)\, d u_1,$$

$$P_2(u) = \int_0^\infty p_2(u_2) V_{21}(u_2, u)\, d u_2.$$

Machen wir nun von der Näherung auf S. 763 Gebrauch, so ergibt sich aus der Forderung, daß $P_1$ und $P_2$ Koeffizienten eines vollständigen Differentials seien [Gleichung (34)], nach einer einfachen Rechnung*) für $\psi$ wiederum die Differentialgleichung

$$T \frac{d\psi}{dT} - 2\psi = 0.$$

[13]) Es gilt einerseits die Identität

$$T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u} = \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u} + kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial u}[p g] e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u}, \quad (35)$$

wovon man sich überzeugen kann, indem man auf der rechten Seite

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial u}[p g] e^{-\frac{u}{kT}} d u = \frac{1}{kT} \int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} d u$$

substituiert (daß dies gestattet ist, zeigt man durch partielle Integration, wobei man $[p g e^{-\frac{u}{kT}}]_0^\infty = 0$ berücksichtigt) und dann die Differentiation nach $T$ ausführt. Ferner gilt die Identität

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u} = kT^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \frac{\partial g}{\partial v} e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u}. \quad (36)$$

indem man den Identitäten Nr. (35) und Nr. (36) entsprechend die Ausdrücke

$$T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} d u}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} d u}$$

*) Vgl. L. Szilard, Dissert. Berlin 1922.

in die Gleichung Nr. (24)

$$\frac{\int_0^\infty p\,g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du}{\int_0^\infty g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du} + \frac{\partial}{\partial v}\frac{\int_0^\infty u\,g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du}{\int_0^\infty g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du} = T\frac{\partial}{\partial T}\frac{\int_0^\infty p\,g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du}{\int_0^\infty g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du}$$

substituiert, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial T}\frac{\int_0^\infty \left\{\frac{\partial}{\partial u}[p\,g] - \frac{\partial}{\partial v}g\right\} e^{-\frac{u}{kT}}\,du}{\int_0^\infty g\,e^{-\frac{u}{kT}}\,du} = 0.$$

[14]) Führen wir die Bezeichnungen

$$\int_0^\infty W \log\frac{g}{W}\,du = J$$

und

$$\int_0^\infty W^* \log\frac{g}{W^*}\,du = J^*$$

ein, so ist

$$\frac{d}{dv}\left(k\int_0^\infty W^* \log\frac{g}{W^*}\,du - k\int_0^\infty W \log\frac{g}{W}\,du\right) = k\frac{dJ^*}{dv} - k\frac{dJ}{dv};$$

es ist nun

$$\frac{dJ}{dv} \quad \int_0^\infty \frac{\partial W}{\partial v}\log g\,du + \int_0^\infty \frac{W}{g}\frac{\partial g}{\partial v}\,du - \int_0^\infty \frac{\partial W}{\partial v}\log W\,du - \int_0^\infty \frac{\partial W}{\partial v}\,du$$

und indem man hier $\frac{\partial W}{\partial v}$ aus der Differentialgleichung Nr. (14)

$$\frac{\partial W}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u}[p\,W]$$

und $\frac{\partial g}{\partial v}$ aus der Differentialgleichung für thermodynamische Körper, vgl. Nr. (25),

$$\frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u}[p\,g] + K\,g$$

substituiert und hierauf partiell integriert, findet man

$$\frac{dJ}{dv} = +K. \tag{37}$$

Es ist ferner

$$\frac{dJ^*}{dv} = \frac{\partial}{\partial v}J^* + \frac{dT}{dv}\frac{\partial}{\partial T}J^*, \tag{38}$$

für $J^*$ findet man, indem man

$$W^* = C(T)\, g(u)\, e^{-\frac{u}{kT}}$$

setzt und ausintegriert,

$$J^* = -\log C(T) + \frac{\bar{u}^*}{kT},$$

dabei ist

$$C = \frac{1}{\int_0^\infty g\, e^{-\frac{u}{kT}}\, du}.$$

Es ist also

$$\frac{\partial}{\partial v} J^* = -\frac{\frac{\partial C}{\partial v}}{C} + \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{kT}.$$

Für das erste Glied auf der rechten Seite findet man

$$-\frac{\frac{\partial C}{\partial v}}{C} = C \int_0^\infty \frac{\partial g}{\partial v}\, e^{-\frac{u}{kT}}\, du,$$

und wenn man für $\frac{\partial g}{\partial v}$ gemäß der Gleichung

$$\frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u}[p g] + K g$$

substituiert und sodann partiell integriert

$$-\frac{\frac{\partial C}{\partial v}}{C} = \frac{\bar{p}^*}{kT} + K$$

(dabei ist $\bar{p}^*$ die Abkürzung für das Integral $\int_0^\infty p\, C\, g\, e^{-\frac{u}{kT}}\, du$), so daß wir erhalten

$$\frac{\partial}{\partial v} J^* = \frac{\bar{p}^*}{kT} + K + \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{kT}. \tag{39}$$

Es ist ferner

$$\frac{\partial}{\partial T} J^* = -\frac{\frac{\partial C}{\partial T}}{C} - \frac{\bar{u}^*}{kT^2} + \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}}{kT}$$

und da die Identität

$$\frac{\frac{\partial C}{\partial T}}{C} = -\frac{\bar{u}^*}{kT^2}$$

gilt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T} J^* = \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}}{kT}. \tag{40}$$

Schließlich ergibt sich $\frac{dT}{dv}$ aus der Bedingung

$$d\bar{u} = \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} dv + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} dT$$

zu

$$\frac{dT}{dv} = \frac{\frac{d\bar{u}}{dv} - \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}},$$

oder, indem wir hier

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = -\int_0^\infty p(u) W(u) du = -\bar{p}$$

schreiben, erhalten wir

$$\frac{dT}{dv} = \frac{-\bar{p} - \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}}. \tag{41}$$

Wir erhalten somit

$$\frac{dT}{dv} \cdot \frac{\partial}{\partial T} J^* = -\frac{\bar{p}}{kT} - \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{kT} \tag{42}$$

und es ist also gemäß (39) und (42)

$$\frac{dJ^*}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{kT} + K \tag{43}$$

und somit

$$\frac{d}{dv}\left(k\int_0^\infty W^* \log\frac{g}{W^*} du - k\int_0^\infty W \log\frac{g}{W} du\right) = k\frac{dJ^*}{dv} - k\frac{dJ}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{T}.$$

# Bemerkungen über die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus.

Von **R. H. de Waard** in Utrecht.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1925.)

**Bekanntlich ist von P. Weiss [1]) auf der Grundlage der Langevinschen Theorie des Paramagnetismus eine Theorie des Ferromagnetismus entwickelt, die mehrere Versuchsergebnisse befriedigend zu erklären vermag. Die Übereinstimmungen mit der Erfahrung sind von Weiss und seinen Schülern [2]) öfters betont worden. Es gibt aber auch entschiedene Widersprüche, die meines Wissens in der Literatur noch nicht erwähnt wurden, und deren Zusammenstellung deshalb nicht überflüssig sein dürfte.**

1. Langevin [3]) betrachtet ein System frei rotierender permanenter Elementarmagnete (magnetische Moleküle oder Atome), auf welches ein äußeres magnetisches Feld $H$ einwirkt. Die Wirkung der Magnete aufeinander wird gegen die des Feldes vernachlässigt, und es sind deswegen neben dem Einfluß dieses Feldes nur die Wärmebewegungen in Betracht zu ziehen: letztere werden dabei nach den Regeln der klassischen statistischen Mechanik behandelt. Langevin kommt in dieser Weise zu dem Resultat, daß in der Richtung des Feldes eine Magnetisierung $M$ entsteht, deren Größe gegeben wird durch die Formel

$$M = M_0 \left( \coth a - \frac{1}{a} \right) \tag{1}$$

mit

$$a = \frac{mH}{kT}, \tag{2}$$

wo $M_0$ die Sättigungsmagnetisierung darstellt, $m$ das magnetische Moment pro Elementarmagnet, $k$ die Plancksche Konstante ($= 1{,}4 \cdot 10^{-16}$ Erg/Grad), und $T$ die absolute Temperatur. Der Verlauf der Funktionen

$$\varphi(a) = \coth a - \frac{1}{a} \quad \text{und} \quad \frac{d\varphi}{da}$$

---

[1]) Phys. ZS. **9**, 358, 1908.

[2]) Siehe hierüber: Weiss, C. R. **157**, 1405, 1913.

[3]) Journ. de phys. **4**, 678, 1905.

ist von R. Gans[1]) tabellarisch mitgeteilt worden: erstere Funktion findet man graphisch dargestellt in der in Fig. 1 gezeichneten Kurve. Für $a = 0$ ist $\frac{\partial \varphi}{\partial a} = \frac{1}{3}$ und deshalb für kleine $a$: $\varphi(a) = \frac{a}{3}$.

2. Um die Tatsachen des Ferromagnetismus erklären zu können, hat Weiss die skizzierte Theorie in der Weise abgeändert, daß er die Wirkungen der Magnete aufeinander berücksichtigt, indem er annimmt,

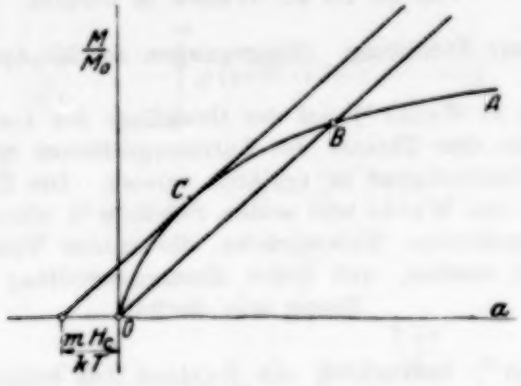



Fig. 1.

daß neben dem äußeren Felde auf jeden Magnet ein „molekulares" Feld $H_m$ einwirkt, dessen Stärke er der lokalen Magnetisierung proportional setzt:

$$H_m = NM. \tag{3}$$

In der Formel (2) ist dann $H$ durch

$$H + H_m = H + NM \tag{4}$$

zu ersetzen, und man bekommt in dieser Weise

$$a = \frac{m}{kT}(H + NM). \tag{5}$$

Aus den Grundformeln (1) und (5) der Weissschen Theorie werden nun im folgenden einige Folgerungen hergeleitet.

3. Für $H = 0$ hat man

$$a = \frac{mNM}{kT} = \frac{mNM_0}{kT} \cdot \frac{M}{M_0}.$$

Diese Beziehung zwischen $a$ und $M : M_0$ wird in Fig. 1 dargestellt durch eine aus $O$ ausgehende Gerade, deren Neigung gegen $Oa$ von $T$ abhängig ist. Ist

$$T < \frac{mNM_0}{3k},$$

[1]) Gött. Nachr., Math.-phys. Kl., 1911, S. 162.

so hat sie mit der Kurve $OA$ zwei Schnittpunkte (z. B. $O$ und $B$); für

$$T = \frac{mNM_0}{3k}$$

berührt sie diese Kurve in $O$, und für noch größere $T$ gibt es nur den einen Schnittpunkt $O$. Es bedeutet dies, daß für

$$T \geqq \frac{mNM_0}{3k}$$

bei $H = 0$ nur der Zustand mit $a = 0$ und $M = 0$ möglich ist. Für

$$T < \frac{mNM_0}{3k}$$

hat man scheinbar zwei mögliche Zustände, von denen aber nach Weiss nur der mit $M \neq 0$, wie er z. B. von $B$ dargestellt wird, stabil sein kann. Die Grenztemperatur

$$\Theta = \frac{mNM_0}{3k} \tag{6}$$

ist also offenbar die sogenannte Curietemperatur, oberhalb der bei $H = 0$ keine Magnetisierung auftreten kann. Man hat für [1]):

| | |
|---|---|
| Eisen . . . . . | $\Theta = 1030^0$ K, |
| Nickel . . . . . | $\Theta = 630^0$ K. |

4. Messungen von $M$ in starken Feldern und bei niedrigen Temperaturen ergeben Werte, die nach der Weissschen Theorie nur wenig kleiner sind als $M_0$. Extrapolierend findet Weiss [2]) für:

| | |
|---|---|
| Eisen . . . . . | $M_0 = 1731$ Gauß, |
| Nickel . . . . . | $M_0 = 495$ Gauß. |

Es sei nun $d$ die Dichte, $\mu$ das Atomgewicht einer dieser Substanzen und $N$ die Avogadrosche Zahl: dann hat man die Formel

$$M_0 = \frac{Nd}{\mu} m, \tag{7}$$

und kann also $m$ berechnen, sobald $M_0$ bekannt ist. Man bekommt in dieser Weise für:

| | |
|---|---|
| Eisen . . . . . | $m = 20{,}4 \cdot 10^{-21}$ Gauß . cm$^3$, |
| Nickel . . . . . | $m = 5{,}8 \cdot 10^{-21}$ Gauß . cm$^3$ [3]). |

---

[1]) Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 5. Aufl., S. 1197, 1923.
[2]) C. R. **145**, 1155, 1907.
[3]) $N = 6{,}1 \cdot 10^{23}$; Eisen: $\mu = 56$, $d = 7{,}8$; Nickel: $\mu = 59$, $d = 8{,}3$.

Mit Benutzung der gefundenen Zahlenwerte findet man somit aus Formel (6) für:

Eisen . . . . . $N = 1{,}2 \cdot 10^4$,
Nickel . . . . . $N = 9{,}3 \cdot 10^4$.

5. Mit Hilfe der gefundenen $N$-Werte können jetzt die Suszeptibilitäten oberhalb der Curietemperatur theoretisch berechnet werden. Ist nämlich $T > \Theta$, so sind bei kleinen $H$ auch $a$ und $M : M_0$ klein, und es gelten die Formeln

$$\frac{M}{M_0} = \frac{a}{3} \quad \text{und} \quad a = \frac{m}{kT}(H + NM).$$

Nach Elimination von $a$ findet man hieraus die schon von Weiss[1]) gegebene Formel

$$\varkappa = \frac{M}{H} = \frac{1}{N}\frac{\Theta}{T - \Theta}; \tag{8}$$

um aber mit seinen Suszeptibilitätsmessungen in Einklang zu bleiben, mußte er bei Eisen statt des gefundenen $N$-Wertes einsetzen: $N = 3{,}8 \cdot 10^3$.

6. Wichtiger noch als die hiermit angedeutete Unstimmigkeit ist der Widerspruch, zu dem man gelangt, wenn man aus den Weissschen Formeln die Koerzitivkraft $H_c$ berechnet.

Schreibt man die Formel (5):

$$a = \frac{m}{kT}H + \frac{3\Theta}{T}\frac{M}{M_0},$$

und stellt die durch sie ausgedrückte Beziehung in Fig. 1 graphisch dar, so bekommt man eine Gerade, deren Neigung nur von $T$ abhängt, und deren Schnittpunkt mit $Oa$ eine Strecke $mH : kT$ rechts von $O$ liegt. Es sei nun für eine gewisse Temperatur $T < \Theta$ und für $H = 0$, $OB$ die genannte Gerade: bei dieser Temperatur ist dann der von $B$ dargestellte Zustand stabil. Läßt man jetzt $H$ von Null abnehmen, so wird die korrespondierende Gerade nach links verschoben. Der Punkt $B$ durchläuft dabei die Kurve $AO$ bis zu dem Augenblick, wo diese (in $C$) von der Geraden berührt wird: es ändert sich dann plötzlich die Richtung der Magnetisierung und das Feld hat den Wert $-H_c$ erreicht.

Wir leiten auf Grund dieser Überlegung die Werte von $H_c$ für Eisen und Nickel bei $T = 273^0$ ab. Für Eisen bekommt man dann die Gleichung

$$a = 5{,}46 \cdot 10^{-7} H + 11{,}3 \frac{M}{M_0};$$

[1]) Phys. ZS. 9, 358, 1908.

soll diese die Tangente in $C$ darstellen, so muß für den Berührungspunkt

$$\frac{\partial \varphi}{\partial a} = \frac{1}{11{,}3} = 0{,}088$$

sein und nach den Gansschen Tabellen:

$$a = 10 \quad \text{und} \quad \varphi(a) = M : M_0 = 0{,}9.$$

Setzt man diese Werte in die Gleichung ein, so bekommt man $H = -0{,}3 \cdot 10^6$ und findet deshalb

$$H_c = 0{,}3 \cdot 10^6 \text{ Gauß}.$$

Bedenkt man nun, daß für reines Eisen immer

$$H_c < 10 \text{ Gauß}$$

ist, so leuchtet ein, daß die Grundlagen der Weissschen Theorie nicht richtig sein können.

Für Nickel ist der Widerspruch sogar noch frappanter: Man findet aus der Theorie

$$H_c = 1{,}2 \cdot 10^7 \text{ Gauß},$$

während nach den Versuchen

$$H_c < 10 \text{ Gauß}$$

ist.

# Über die Komplexstruktur der Spektren.

Von **S. Goudsmit** in Leiden.

(Eingegangen am 7. Mai 1925.)

Das Verfahren von Pauli zur Bestimmung der Komplexstruktur der Spektren wird etwas abgeändert. Die Quantenzahlen $n$, $k$, $m$, $mg_{\text{stark}}$, welche Pauli jedem Elektron eines Atoms im starken Magnetfeld zuordnet, werden durch $n$, $k$, $m_R$, $m_k$ ersetzt. Man gelangt dann zu einer Trennung der Seriensysteme, die bei Pauli noch nicht möglich war. Die Anwendung auf das Neonspektrum führt zu einer anderen Auffassung der Neonterme, welche aber zugleich zeigt, daß das hier eingeschlagene Verfahren nur für die magnetischen Eigenschaften der Terme Bedeutung zu haben scheint. Man findet nämlich andere Termbezeichnungen in bezug auf die Termstruktur und magnetische Aufspaltung als die, welche im Landéschen Schema auftreten. Dies zeigt Ähnlichkeit mit den in vielen Spektren vorkommenden „gestrichenen" Termen.

In seinem Artikel über den Zusammenhang des Abschlusses der Elektronengruppen mit der Komplexstruktur der Spektren bestimmt Pauli[1]) die Zustände eines Elektrons in einem starken Magnetfelde durch die vier Quantenzahlen

$$n,\ k,\ m,\ mg_{\text{stark}}.$$

Die zu einem bestimmten $k$ gehörigen Werte $m$ und $mg_{\text{st}}$ entnimmt Pauli den Alkalispektren[2]). Nach dem Aufbauprinzip von Bohr setzt er dann für ein ganzes Atom in einem bestimmten Zustand

$$\bar{m} = \sum m, \qquad \bar{mg}_{\text{st}} = \sum mg_{\text{st}},$$

d. h. summiert über alle Elektronen, wobei er noch die wichtige Beschränkung einführt, daß es in einem Atom nicht zwei Elektronen gibt, bei welchen alle vier Quantenzahlen identische Werte haben. Beim Übergang zu schwachen Feldern wendet er dann dasselbe Verfahren an, das in früheren Arbeiten von Pauli[3]) und Landé[4]) entwickelt worden ist.

Statt nun die Quantenzahlen $n$, $k$, $m$, $mg_{\text{st}}$ zu gebrauchen, kann man die von Pauli gegebene Methode auch mit anderen Quantenzahlen

[1]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[2]) Pauli schreibt $n$, $k$, $m_1$, $m_2$.
[3]) W. Pauli, ZS. f. Phys. **16**, 155, 1923.
[4]) A. Landé, ebenda **19**, 112, 1923.

versuchen. Wir wählen hierzu die in den früheren Arbeiten von Pauli und Landé benutzten Zahlen

$$n,\ k,\ m_k,\ m_R. \tag{1}$$

Damals bezeichnete $m_k$ die Projektion von $k$ auf die Feldrichtung, und zwar gilt:

$$-(k-1) \leq m_k \leq k-1. \tag{2}$$

$m_R$ war die Projektion des Restimpulses $R$ (Landésche Normierung):

$$-(R-\tfrac{1}{2}) \leq m_R \leq R-\tfrac{1}{2}.$$

Der Zusammenhang dieser Zahlen mit den Paulischen ist bekanntlich gegeben durch:

$$m = m_k + m_R, \qquad m g_{st} = m_k + 2 m_R.$$

Für mehrere Elektronen setzen wir dann wieder, ebenso wie Pauli.

$$\overline{m}_k = \sum m_k, \qquad \overline{m}_R = \sum m_R,$$

und wir können nun auch definieren analog (1) und (2):

$\overline{k}-1$ ist der maximale Wert von $\overline{m}_k$,

$\overline{R}-\tfrac{1}{2}$ ist der maximale Wert von $\overline{m}_R$.

Dies war bei Pauli noch nicht möglich. Übrigens erhält man natürlich genau dieselben Ergebnisse.

Nehmen wir als einfaches Beispiel die $p$-Terme der Erdalkalien. Das eine äußere Elektron befindet sich in einem $s$-Zustande, also:

| $n$ | $k$ | $m_k$ | $m_R$ |
|---|---|---|---|
| $n'$ | 1 | 0 | $+\tfrac{1}{2}$ |
| | | | $-\tfrac{1}{2}$, |

das andere in einem $p$-Zustande:

| $n$ | $k$ | $m_k$ | $m_R$ |
|---|---|---|---|
| | | $+1$ | |
| $n''$ | 2 | 0 | $+\tfrac{1}{2}$ |
| | | $-1$ | $-\tfrac{1}{2}$. |

Da hier keine Beschränkungen vorliegen, finden wir für

$\overline{m}_k$ die Werte $+1, 0, -1$, also $\overline{k}=2$,

und für

$\overline{m}_R$ die Werte $+1, 0, 0, -1$,

was wir als

$$\overline{m}_R = +1, 0, -1, \ \overline{R}=\tfrac{3}{2} \quad \text{und} \quad \overline{m}_R = 0, \ \overline{R}=\tfrac{1}{2}.$$

deuten müssen. Wir finden also die $p$-Terme ($\overline{k}=2$) eines Triplett- ($\overline{R}=\tfrac{3}{2}$) und eines Einfachsystems ($\overline{R}=\tfrac{1}{2}$).

Eine Schwierigkeit bei Pauli ist, daß er die beiden Termsysteme nicht getrennt findet, dadurch kann er die einzelnen $g$-Werte der Terme

$^1P_1$ und $^3P_1$[1]) nicht bestimmen, sondern nur ihre Summe. Bei unserem Verfahren ist dies wohl möglich, übrigens geht die Berechnung der $g$-Werte hier natürlich genau so vor sich wie bei Pauli und liefert die bekannten Resultate.

Von besonderem Interesse ist die Anwendung dieses Verfahrens auf das Neonspektrum. Ebenso wie bei Pauli ergibt sich, daß man die Siebenerschale durch ein einziges Elektron ersetzen kann. Die Neon-$s$-Terme ergeben sich dann aus

| Siebenerschale | | | und | S-Elektron |
|---|---|---|---|---|
| $n$ | 2 | | | $n$ |
| $k$ | 2 | | | 1 |
| $m_k$ | $+1$ | $0$ $-1$ | | 0 |
| $m_R$ | $+\frac{1}{2}$ | $-\frac{1}{2}$ | | $+\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{2}$. |

Man findet hieraus

$$\overline{m}_k = +1, 0, -1, \qquad \overline{m}_R = +1, 0, 0, -1,$$

also wieder die $p$-Terme eines Triplett- und eines Einfachsystems. Daß die vier S-Terme des Neons den Termen $^1P_1$, $^3P_0$, $^3P_1$ und $^3P_2$ analog sein müssen, ist schon auf anderem Wege von Heisenberg[2]) gefunden worden. Die beobachteten $g$-Werte[3]) stimmen auch mit denen der analogen $P$-Terme überein, jedoch zeigt sich hier, daß die Trennung in ein Einfach- und ein Triplettsystem für dieses Spektrum keinen Sinn hat. Die beobachteten $g$-Werte der Neonterme $2s_2$ und $2s_4$ (Paschensche Bezeichnung), $g = 1{,}034$ bzw. $1{,}464$, stimmen nur angenähert mit den Werten für $^1P_1$ und $^3P_1$, nämlich $g = 1{,}00$ bzw. $1{,}50$, überein, nur die Summe ist genau dieselbe. Landé[4]) und Heisenberg erwarten aber, daß für höhere Serienglieder der $s_2$- und $s_4$-Term folgen, die $g$-Werte sich den berechneten nähern werden.

In derselben Weise findet man, daß die zehn $p$-Terme des Neonspektrums den $S$-, $P$- und $D$-Termen eines Einfach- und eines Triplettsystems analog sein müssen.

| also: | $^1S_0$ | $^1P_1$ | $^1D_2$ | $^3S_1$ | $^3P_0$ | $^3P_1$ | $^3P_2$ | $^3D_1$ | $^3D_2$ | $^3D_3$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| mit $g$: | $\frac{0}{0}$ | 1 | 1 | 2 | $\frac{0}{0}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{3}{2}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{7}{6}$ | $\frac{4}{3}$ |

[1]) Wir gebrauchen hier die bequemen von H. N. Russell und F. A. Saunders vorgeschlagenen Bezeichnungen, z. B. bedeutet $^3P_1$ einen Triplett-$p$-Term mit $j = 1$. Astrophys. Journ. **61**, 38, 1925.

[2]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.

[3]) E. Back, Paschen-Festschrift, Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925.

[4]) A. Landé, ebenda, S. 273.

Dies gibt wieder die richtigen $g$-Summen, aber die einzelnen $g$-Werte sind andere als diejenigen, welche von Landé in anderer Weise berechnet worden sind. Wie die folgenden Zahlen zeigen, läßt sich aus den bisherigen Beobachtungen noch nicht bestimmen, welche von den berechneten $g$-Werten die richtigen sind, weil nur die Aufspaltungen der ersten $p$-Terme gemessen worden sind. Ferner ist die Zuordnung der berechneten zu den beobachteten $g$-Werten teilweise noch willkürlich:

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $p$-Terme mit $j = 2$ | $g$ berechnet. . . | 1,50 | 1,17 | 1,00 | | |
| | Landé . . . | 1,00 | 1,25 | 1,42 | | |
| | beobachtet . . | 1,301 | 1,229 | 1,137 | | |
| $j = 1$ | $g$ berechnet. . . | 1,50 | 1,00 | 0,50 | 2,00 | |
| | Landé . . . | 1,00 | 1,00 | 1,25 | 1,75 | |
| | beobachtet . . | 1,340 | 0,999 | 0,669 | 1,984 | |

Nach demselben Verfahren sind die zwölf $d$-Terme des Neons analog den $P$-, $D$- und $F$-Termen eines Einfach- und eines Triplettsystems. Der Grundterm ergibt sich als analog zu einem Einfach-$S$-Term.

Für die Grundterme des Pb findet man, daß die fünf von Pauli berechneten Terme analog den Termen $^1S_0$, $^1D_2$, $^3P_0$, $^3P_1$, $^3P_2$ sein müssen.

In derselben Weise ergibt sich für die Grundterme von X und die analogen Elemente $^4S_{\frac{3}{2}}$, $^2P_{\frac{1}{2}}$, $^2P_{\frac{3}{2}}$, $^2D_{\frac{3}{2}}$, $^2D_{\frac{5}{2}}$.

Aus dem Vorhergehenden sieht man deutlich die Doppelnatur vieler Terme. Was Anzahl, $j$-Werte und magnetisches Verhalten betrifft, haben die Terme eine andere Termbezeichnung als die, welche man aus ihren Kombinationen erhält. Dies zeigt Ähnlichkeit mit den in vielen Spektren vorkommenden „gestrichenen“ Termen. Der große Unterschied ist aber, daß bei letzteren die $g$-Werte genau stimmen und auch die Landésche Intervallregel erfüllt ist.

Man sieht aus den obigen Ergebnissen weiter, daß man diese auch in anderer Weise erhalten kann. Nehmen wir einen Fall, wo das Verfahren in der Zusammensetzung von zwei Elektronen besteht oder analog dazu ist, z. B. Neon, und denken wir uns die Quantenzahlen $k'$, $R'$ bzw. $k''$, $R''$ der beiden Elektronen als Vektoren, dann können wir durch geeignete Zusammensetzung der beiden $k$ und der beiden $R$ die obigen Ergebnisse bekommen. Als Strukturregeln der Vektorzusammensetzung ergeben sich:

$$|k' - k''| + 1 \leq \overline{k} \leq |k' + k''| - 1,$$
$$|R' - R''| + \tfrac{1}{2} \leq \overline{R} \leq |R' + R''| - \tfrac{1}{2}.$$

Dies gilt aber nur, wenn die beiden Elektronen verschiedenes $n$ oder $k$ haben, also nicht für die Grundterme. Ähnliches gilt auch für mehrere Elektronen, aber auch nur, wenn alle $n_k$ verschieden sind.

Bemerkenswert ist nun, daß diese Regel in bezug auf $k$ schon von Russell und Saunders[1]) für die „gestrichenen" Terme der Erdalkalien aufgestellt worden ist, und daß aus ihren Angaben auch die Gültigkeit für $R$ wahrscheinlich ist. Nach ihnen enthalten diese Spektren eine Gruppe von $p$-Termen, welche aber nach ihrer Struktur analog den Termen

$$^1P_1\ ^1D_2\ ^1F_3 \quad ^3P_0\ ^3P_1\ ^3P_2 \quad ^3D_1\ ^3D_2\ ^3D_3 \quad ^3F_2\ ^3F_3\ ^3F_4$$

sind, und welche sie durch die Annahme deuten, daß das eine der Valenzelektronen in einem $d$-, das andere in einem $p$-Zustande ist. Das Ergebnis ist genau dasselbe, das wir für die $d$-Terme des Neons gefunden haben, und zeigt wieder die Analogie zwischen den Neontermen und den „gestrichenen". Rätselhaft bleibt aber noch, warum erstere nach Struktur und Zeemaneffekt deutlich den Charakter von Termen zweiter Stufe aufweisen, während letztere den Termen erster Stufe vollkommen ähnlich sind. Das hier eingeschlagene Verfahren kann vielleicht auch Aufklärung geben über die merkwürdige Struktur der Spektren der Elemente $Z = 21$ bis 28, wobei die bekannten Grundtermanomalien auftreten.

Leiden. Instituut voor theoretische Natuurkunde, 4. Mai 1925.

[1]) Russell und Saunders, l. c.

# Grundlagen für die Verwirklichung der optischen Temperaturskale.

Von **F. Henning** und **W. Heuse** in Charlottenburg.

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

(Eingegangen am 9. Mai 1925.)

1. Umgrenzung der Aufgabe. Die Prinzipien für die Messung hoher Temperaturen beruhen auf dem Wien-Planckschen Strahlungsgesetz. Sie lassen sich in Anlehnung an die Ausführungsbestimmungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt[1]) zu dem Gesetz über die Temperaturskale und die Wärmeeinheit vom 7. August 1924[2]) dahin aussprechen, daß die zwischen der absoluten schwarzen Temperatur $S$ eines Strahlers und dem auf die Wellenlänge $\lambda$ ($\mu$) bezogenen Verhältnis $\varphi$ seiner monochromatischen Helligkeit zu derjenigen eines schwarzen Körpers von der Temperatur des Goldschmelzpunktes die Beziehung

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{1336} - \frac{\lambda}{14300} \ln \varphi \tag{1}$$

besteht. Um nach dieser Vorschrift eine Temperatur messen zu können, muß eine schwarze Strahlung von 1336° abs. gegeben sein, es muß ferner aus dem Spektrum eines Strahlers ein enges Gebiet der bekannten Wellenlänge $\lambda$ ausgesondert und ein Helligkeitsverhältnis $\varphi$ bestimmt werden.

Die Ausführungsbestimmungen über die Messung hoher Temperaturen konnten bisher noch nicht so weit vereinfacht werden, wie es für die tieferen Temperaturen möglich war. Neue Versuche sind erforderlich, um den schwarzen Körper durch einen einfacher zu handhabenden Strahler zu ersetzen. Es ist erwünscht, über Strahler zu verfügen, die auf verschiedene, beliebig wieder einstellbare schwarze Temperaturen geheizt werden können, damit die schwierige Messung der stark von 1 abweichenden Helligkeitsverhältnisse vermieden werden kann und die effektive Wellenlänge $\lambda$ eines Farbglases aus zwei schwarzen Temperaturen und einem Helligkeitsverhältnis zu bestimmen ist. Sind eine Anzahl solcher Strahler nach derselben Methode geeicht, so würde ihre Ver-

[1]) Reichsministerialblatt Nr. 40, 1924. ZS. f. Phys. **29**, 394, 1924.

[2]) Reichsgesetzblatt Teil I, 679, 1924.

teilung die Aussicht eröffnen, zukünftig hohe Temperaturen in besserer Übereinstimmung zu messen als es bisher möglich ist, und zugleich würde ein wichtiges Mittel gegeben sein, um die einmal verwirklichte optische Temperaturskale aufzubewahren.

In der vorliegenden Mitteilung wird über Versuche berichtet, die das genannte Ziel verfolgen. Als Strahler diente eine Wolframbandlampe, die uns die Osramgesellschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte. Das etwa 3 mm breite Wolframband dieser Lampe, welches sich in einer mit neutralem Gas gefüllten Glasglocke von 13 cm Durchmesser befindet, ist häufig bis zu der schwarzen Temperatur 2300° C (im Rot) erhitzt worden, wofür ein Strom von etwa 27 Amp. erforderlich ist. Bei genügender Vorbehandlung kann man mit einer derartigen Lampe zu gegebenen Stromstärken stets die gleichen schwarzen Temperaturen erzielen.

Um möglichste Sicherheit bei der Eichung eines solchen Strahlers gewährleisten zu können, wurde die Temperaturmessung sowohl mit dem bereits früher[1]) besprochenen Mikrospektralpyrometer als auch mit einem neu konstruierten Farbglaspyrometer mit vergrößernder Optik ausgeführt. Zur Messung der von 1 stark abweichenden Helligkeitsverhältnisse wurde die Durchlässigkeit mehrerer Rauchgläser mit beiden Pyrometern ermittelt. Ein Teil der nötigen Vorarbeiten ist in der soeben genannten Veröffentlichung bereits mitgeteilt, auf die mehrfach Bezug genommen werden wird. Andererseits erfahren die älteren Beobachtungen mit dem Spektralpyrometer hier einige Ergänzungen, die sich auf eine Erweiterung für den Eichungsbereich der Pyrometerlampen und auf den Einfluß der Spaltbreite auf die effektive Wellenlänge beziehen.

2. Das Farbglaspyrometer. Das Farbglaspyrometer, welches in der Werkstatt der Reichsanstalt von dem Techniker P. Helmbrecht erbaut wurde, ist mit einem Schottschen Rotglas (F 4512) und einem grünen Gelatinefilter ausgerüstet, deren effektive Wellenlängen bei $\lambda_0 = 0{,}6560$ und $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$ liegen. Die Optik ist ähnlich derjenigen des Spektralpyrometers. Das Objektiv besteht aus zwei Linsen, von denen die eine zur Erzielung verschiedener Vergrößerung ausgewechselt werden kann, ohne daß hierbei die Durchlässigkeit des Systems verändert wird. Die Ablenkung des Lichtbündels durch das Glas der Pyrometerlampe ist

[1]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **29**, 157, 1924 (später zitiert als l. c. 1).

durch eine Verstellung des Okulars kompensierbar, derart, daß der Lichtstrahl, welcher die Mitte des Objektivs durchsetzt, auch durch die Mitte des Okulars tritt.

Das Farbglaspyrometer besitzt vor dem Spektralpyrometer den Vorzug einer etwas schärferen Einstellung, weil der Faden der Pyrometerlampe in seiner ganzen Ausdehnung deutlich gesehen werden kann, während bei dem Spektralpyrometer die den Spalten parallel laufenden Teile des Fadens infolge der nebeneinander liegenden Beugungsbilder etwas verwaschen erscheinen. Andererseits ist als Nachteil des Farbglaspyrometers anzuführen, daß die effektive Wellenlänge mit der Art und der Temperatur des Strahlers stärker wechselt als bei dem Spektralpyrometer. Doch tritt der Einfluß der Wellenlängenverschiebung nur bei Ansprüchen an hohe Genauigkeit in die Erscheinung.

3. Die effektive Wellenlänge bei dem Farbglaspyrometer und dem Spektralpyrometer. Nach dem von Hoffmann[1]) angewendeten Integrationsverfahren wurde die effektive Wellenlänge $\lambda$ für das Schottsche Rotglas F4512 und das von Herrn Hoffmann uns zur Verfügung gestellte Gelatine-Grünfilter berechnet. Für die Augenempfindlichkeit $\varphi$ ($\lambda$) wurden hierbei sowohl die von Hoffmann angenommenen Zahlen als auch die von Gibson und Tyndall[2]) aus zahlreichen Untersuchungen abgeleiteten Werte zugrunde gelegt. Die Rechnung zeigt, daß die beiden Annahmen über die Farbenempfindlichkeit des Auges zu Werten für die Wellenlänge führen, die sich beim Grünfilter um weniger als 0,001 $\mu$ unterscheiden; beim Rotfilter wird diese Grenze in dem pyrometrisch wichtigen Temperaturgebiet ein wenig überschritten.

Für die weitere Rechnung wurde die Augenempfindlichkeit $\varphi$ nach Gibson und Tyndall angenommen. Diese Werte sind neben der Durchlässigkeit $G$ der beiden Filter in der folgenden Tabelle 1 enthalten. Die Durchlässigkeit $G$ ist von der Temperatur des Filters im Bereich großer Absorption stark abhängig. Trotzdem wird die effektive Wellenlänge nur wenig durch die Temperatur des Filters beeinflußt: sie wächst bei dem Rotglas mit steigender Temperatur um etwa 0,00015 $\mu$/Grad. Die Angabe der effektiven Wellenlänge auf weniger als 1 m$\mu$ hat nur rechnerische Bedeutung. Die Genauigkeit von 1 m$\mu$

[1]) F. Hoffmann, ZS. f. Phys. **17**, 1, 1923.

[2]) K. S. Gibson und E. P. T. Tyndall, Scient. Pap. Bureau of Standards **19**, 1923, Nr. 475.

reicht aber auch hin, da sie selbst im Gebiet sehr hoher Temperaturen etwa dieselbe Schärfe der Temperaturmessung zuläßt, wie sie einer Helligkeitsmessung auf 1 Proz. entspricht.

Den Einfluß der Spaltbreite eines Spektralpyrometers auf die effektive Wellenlänge kann man ebenfalls nach dem genannten Integrationsverfahren berechnen, wenn statt der Durchlässigkeit des Farbglases die Durchlässigkeit der Spektralanordnung gesetzt wird. Bei unendlich schmalem Objektivspalt ist, falls von der für alle Wellenlängen des sichtbaren Gebietes gleichen Absorption in den Glasteilen abgesehen wird, für das ganze ins Auge gelangende Spektralgebiet $G = 1$. Bei größerem

Tabelle 1.

Durchlässigkeit $G$ der Farbfilter bei 17°C und Farbenempfindlichkeit $\varphi$ des Auges als Funktion der Wellenlänge.

| Grünfilter | | | Rotfilter | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $\lambda$ | $G$ | $\varphi$ | $\lambda$ | $G$ | $\varphi$ | $\lambda$ | $G$ | $\varphi$ |
| 0,50 $\mu$ | 0,0070 | 0,323 | 0,61 $\mu$ | 0,0004 | 0,503 | 0,69 $\mu$ | 0,88 | 0,0082 |
| 0,51 | 0,0258 | 0,503 | 0,62 | 0,0052 | 0,381 | 0,70 | 0,87 | 0,0041 |
| 0,52 | 0,102 | 0,710 | 0,63 | 0,130 | 0,265 | 0,71 | 0,86 | 0,0021 |
| 0,53 | 0,158 | 0,862 | 0,64 | 0,49 | 0,175 | 0,72 | 0,85 | 0,00105 |
| 0,54 | 0,147 | 0,954 | 0,65 | 0,77 | 0,107 | 0,73 | 0,83 | 0,00052 |
| 0,55 | 0,114 | 0,995 | 0,66 | 0,87 | 0,061 | 0,74 | 0,82 | 0,00025 |
| 0,56 | 0,0586 | 0,995 | 0,67 | 0,88 | 0,032 | 0,75 | 0,81 | 0,00012 |
| 0,57 | 0,0177 | 0,952 | 0,68 | 0,88 | 0,017 | 0,76 | 0,80 | 0,00006 |
| 0,58 | 0,0033 | 0,870 | | | | | | |
| 0,59 | 0,0005 | 0,757 | | | | | | |

Objektivspalt wächst die Breite des Spektralbezirkes, und zugleich nimmt wegen der jetzt vorhandenen teilweisen Überdeckung der Spaltbilder die Durchlässigkeit $G$ für die Wellenlängen, welche den anfänglichen Bereich überschreiten, von 1 bis 0 ab. Stellten wir das Spektralpyrometer so ein, daß bei äußerst schmalen Spalten nur Licht von der Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ ins Auge gelangte, so besaß bei Öffnung des Okularspaltes auf 0,7 mm der Spektralbereich eine Ausdehnung von 11 m$\mu$. Normaler Weise war der Objektivspalt 0,25 mm breit; in diesem Falle erweiterte sich der Spektralbereich auf 15 m$\mu$.

Zur Vereinfachung des Problems wurde angenommen, daß für einen Spektralbereich der Breite $\Delta\lambda$ die Durchlässigkeit $G = 1$ beträgt und daß innerhalb dieses Bereiches die spektrale Helligkeit $h_\lambda$ (also das Produkt der Energie des Strahlers und der Farbenempfindlichkeit des Auges) mit genügender Genauigkeit als lineare Funktion der Wellen-

länge $h_\lambda = a + b\lambda$ darstellbar ist. Dann findet man die effektive Wellenlänge $\lambda_e$ aus der Beziehung

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{\int_{\lambda_0 - 1/2\,\Delta\lambda}^{\lambda_0 + 1/2\,\Delta\lambda} \frac{1}{\lambda} h_\lambda \, d\lambda}{\int_{\lambda_0 - 1/2\,\Delta\lambda}^{\lambda_0 + 1/2\,\Delta\lambda} h_\lambda \, . \, d\lambda} = \frac{1}{\lambda_0}\left[1 + \frac{1}{12}\,\frac{a}{a + b\lambda_0}\,\frac{\Delta\lambda^2}{\lambda_0^2}\right]$$

oder sehr nahe

$$\lambda_e = \lambda_0 - \frac{a}{a + b\lambda_0} \cdot \frac{\Delta\lambda^2}{12\lambda_0} \,. \tag{2}$$

Die Verschiebung der Wellenlänge ist hiernach proportional dem Quadrat der Breite des hindurchgelassenen Spektralbezirkes. In willkürlichem Maß für die Helligkeit gelten bei $\lambda = 0{,}656$ und $\lambda = 0{,}545\,\mu$ für $T = 1000^0$ und $T = 2000^0$ abs. folgende Werte von $a$ und $b$ für den schwarzen Körper:

Tabelle 2.

| $T$ abs. | $\lambda = 0{,}656\,\mu$ | | $\lambda = 0{,}545\,\mu$ | |
|---|---|---|---|---|
| | $a$ | $b$ | $a$ | $b$ |
| 1000 | + 458 | − 666 | − 181 | + 348 |
| 2000 | + 370 | − 546 | − 383 | + 779 |

Bei $\lambda = 0{,}656\mu$ wurde $\Delta\lambda = 0{,}013\,\mu$ gesetzt, indem statt des $0{,}004\,\mu$ umfassenden Bereiches mit der Durchlässigkeit $G < 1$ nur die Hälfte in Anrechnung gebracht wurde. Der Dispersion des Prismas entsprechend ist für $\lambda = 0{,}545\,\mu$ die Spektralbreite $\Delta\lambda = 0{,}007\,\mu$ einzusetzen.

Mit Hilfe dieser Daten wurde die effektive Wellenlänge nach dem oben angedeuteten Integrationsverfahren für einen schwarzen Strahler bei den schwarzen Temperaturen $T = 1000^0$ und $T = 2000^0$ abs. ermittelt. Um die effektive Wellenlänge für andere Temperaturen und für beliebige Strahler zu gewinnen, ist eine früher[1]) begründete Gleichung geeignet, auf die, wie uns nachträglich bekannt wurde, vorher bereits von anderer Seite[2]) hingewiesen wurde. Sie lautet im einfachsten Fall, d. h. wenn keine selektiv durchlässigen Filter zur Lichtschwächung benutzt werden,

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{1}{A_0} - \gamma\left[\frac{1}{F} + \frac{1}{F_1}\right]. \tag{3}$$

[1]) F. Henning, ZS. f. Phys. **30**, 285, 1924 (später zitiert als l. c. 2).
[2]) W. de Groot, Physica **4**, 157, 1924.

Hierbei bedeuten $F$ und $F_1$ die Farbtemperaturen zweier Strahler, deren Helligkeiten miteinander verglichen werden. Bei der Pyrometrie ist für die eine dieser Farbtemperaturen $F_1$ die Temperatur $T$ des schwarzen Körpers zu setzen, die nach Eichung der Pyrometerlampe aus deren Stromstärke abgeleitet wird. In den meisten Fällen ist es erlaubt, die Gleichung (3) in der Form

$$\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + \beta\left[\frac{1}{F} + \frac{1}{T}\right] \tag{3a}$$

zu schreiben, indem man $\alpha = \Lambda_0 - \lambda_0$ und $\beta = \gamma \cdot \lambda_e \cdot \Lambda_0$ als Konstante betrachtet. Für $\lambda_0$ wählt man zweckmäßig einen mittleren Wert der am häufigsten vorkommenden Werte von $\lambda_e$. Hat der Strahler selbst die Eigenschaft eines schwarzen Körpers und wird seine Temperatur ohne Verwendung einer Lichtschwächung gemessen, so ist $F = T$, so daß der Zusammenhang der Größen $\alpha$ und $\beta$ mit den effektiven Wellenlängen, welche nach dem Integrationsverfahren für den schwarzen Strahler berechnet sind, durch $\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + 2\beta/T$ gegeben ist. Unter der Voraussetzung, daß für das rote Filter $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ und für das grüne Filter $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$ ist, gelten die in Tabelle 3 enthaltenen Werte von $\alpha$ und $\beta$. Das Spektralpyrometer wurde so eingestellt, daß es bei unendlich schmalen Spalten Licht dieser Wellenlängen hindurch läßt.

Tabelle 3.

| | $\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + \beta\left[\frac{1}{F} + \frac{1}{T}\right]$ | |
|---|---|---|
| | $\alpha$ | $\beta$ |
| Farbglaspyrometer . . . . rot | − 0,0080 | + 6,2 |
| Farbglaspyrometer . . . . grün | − 0,0079 | + 5,0 |
| Spektralpyrometer . $\lambda = 0{,}656$ | − 0,0009 | + 0,208 |
| Spektralpyrometer . $\lambda = 0{,}545$ | − 0,0000 | + 0,094 |

Für den Fall $F = T$ sind die zu einigen Temperaturen $t = T - 273$ gehörigen Werte $\lambda - \lambda_0$ in Tabelle 4 zusammengestellt.

Tabelle 4 lehrt, daß die Verschiebung der effektiven Wellenlänge mit der Temperatur des Strahlers beim Spektralpyrometer sehr gering ist. Auch der Einfluß der Spaltbreite, der sich in dem Unterschied von $\lambda_e$ gegen $\lambda_0$ ausspricht, liegt bei diesem Instrument noch innerhalb der Grenzen, welche durch die Helligkeitsvergleichung gezogen werden.

4. Einfluß der effektiven Wellenlänge auf die Messung der Temperatur und andere mit dem Pyrometer bestimmbare Größen. Bei pyrometrischen Messungen mit hohen Ansprüchen an

Genauigkeit ist zu berücksichtigen, daß die in Gleichung (1) eingehende Wellenlänge $\lambda$ nicht nur von der Farbtemperatur des Strahlers, sondern auch von der spektralen Durchlässigkeit der zur Lichtschwächung benutzten Anordnung abhängt. Ferner ist zu beachten, daß für einen Spektralbereich von endlicher Breite die Durchlässigkeit der Rauchgläser nicht nur eine Funktion der Farbtemperatur des Strahlers ist, sondern daß dann auch die Durchlässigkeit mehrerer hintereinandergeschalteter Rauchgläser nicht genau gleich dem Produkt der Durchlässigkeit der einzelnen Gläser gesetzt werden darf.

Tabelle 4.

| | $\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + \frac{2\beta}{t+273}$ | | | |
|---|---|---|---|---|
| | Farbglaspyrometer | | Spektralpyrometer | |
| | rot $\lambda_0 = 0{,}6560$ | grün $\lambda_0 = 0{,}5450$ | rot $\lambda_0 = 0{,}6560$ | grün $\lambda_0 = 0{,}5450$ |
| 800° | + 0,0035 | + 0,0014 | — 0,0005 | + 0,0002 |
| 900 | + 0,0026 | + 0,0006 | — 0,0005 | + 0,0002 |
| 1000 | + 0,0017 | ± 0,0000 | — 0,0006 | + 0,0001 |
| 1000 | + 0,0010 | — 0,0006 | — 0,0006 | + 0,0001 |
| 1200 | + 0,0004 | — 0,0011 | — 0,0006 | + 0,0001 |
| 1300 | — 0,0001 | — 0,0015 | — 0,0006 | + 0,0001 |
| 1400 | — 0,0006 | — 0,0019 | — 0,0007 | + 0,0001 |
| 1500 | — 0,0011 | — 0,0023 | — 0,0007 | + 0,0001 |
| 2000 | — 0,0025 | — 0,0035 | — 0,0007 | + 0,0001 |
| 2500 | — 0,0035 | — 0,0043 | — 0,0007 | + 0,0001 |
| 3000 | — 0,0042 | — 0,0049 | — 0,0008 | + 0,0001 |
| 3500 | — 0,0047 | — 0,0053 | — 0,0008 | ± 0,0000 |

Für die folgenden Betrachtungen wird angenommen, daß die Durchlässigkeit eines Satzes von $n$ Rauchgläsern durch

$$D = D_0 (1 + \varepsilon)^n \tag{4}$$

gegeben ist, wenn $D_0$ eine Konstante bedeutet, die gleich dem Produkt der den einzelnen Rauchgläsern zugehörigen entsprechenden Konstanten $d_0$ ist und $\varepsilon$ eine gegen 1 kleine Zahl bezeichnet, die von der Farbtemperatur des Strahlers und der Anzahl $n$ abhängt. Ferner ist angenommen, daß die Farbtemperatur $F$ einer Strahlung, nachdem sie durch $n$ Rauchgläser hindurchgegangen ist, den Wert $F'$ besitzt, der mit $F$ und einer empirisch bestimmbaren Konstanten $\eta$ durch die Gleichung (l. c. 2)

$$\frac{1}{F'} = \frac{1}{F} + n \cdot \eta \tag{5}$$

zusammenhängt. Tritt an Stelle des Rauchglases die Schwächung durch den rotierenden Sektor oder eine andere nicht selektiv schwächende An-

ordnung, so ist $\eta = 0$. Weiter sei die Beziehung zwischen der Stromstärke $i$ der Pyrometerlampe und der (ohne Lichtschwächung beobachteten) schwarzen Temperatur $S'_\lambda$ bei der Wellenlänge $\lambda$ durch

$$\frac{1}{S'_\lambda} = f(i) + (\lambda - \lambda_0) \cdot \xi \tag{6}$$

gegeben (vgl. l. c. 1). Endlich gelte zwischen der Farbtemperatur $F$ des Strahlers und seiner schwarzen Temperatur $S_\lambda$ bei der Wellenlänge $\lambda$ die Gleichung

$$\frac{1}{S_\lambda} = \frac{1}{F} + \xi \cdot \lambda. \tag{7}$$

Infolge der Verschiebung der effektiven Wellenlänge wechselt auch die Wellenlänge, auf die sich die mit dem Pyrometer ermittelte schwarze Temperatur $S$ bezieht. Es ist zweckmäßig, alle gemessenen schwarzen Temperaturen $S$ auf die Wellenlänge $\lambda_0$ zu reduzieren. Mit Hilfe der Gleichungen (4) bis (7) folgt aus der Grundgleichung für die optische Temperaturmessung:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S'} + \frac{\lambda}{c} \ln D \tag{8}$$

unter Vernachlässigung kleiner Größen höherer Ordnung:

$$\frac{1}{S_{\lambda_0}} = f(i) + \frac{\lambda_0}{c} \ln D_0 + \left[ (\xi - \zeta) + \frac{\ln D_0}{c} \right] (\lambda_e - \lambda_0) + \frac{n \cdot \lambda_0 \cdot \varepsilon}{c}. \tag{9}$$

Es empfiehlt sich, zunächst $f(i) + \frac{\lambda_0}{c} \ln D_0$ zu berechnen und die mit $(\lambda_e - \lambda_0)$ und $\varepsilon$ multiplizierten Glieder in einer Korrektionsrechnung zu berücksichtigen. Zwischen der effektiven Wellenlänge $\lambda_e$ und der Farbtemperatatur $F$ des Strahlers gilt bei einer Lichtschwächung durch $n$ Rauchgläser in Anlehnung an Gleichung (3a) und (5)

$$\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + \beta \left[ \frac{1}{S'} + \frac{1}{F} + n \cdot \eta \right]$$

oder in Rücksicht auf die Gleichung (6), (7) und (8), falls $\lambda_e - \lambda_0$ so klein ist, daß das Glied mit $\xi$ vernachlässigt werden darf,

$$\lambda_e - \lambda_0 = \alpha + \beta \left[ 2 f(i) + \frac{\lambda_0}{c} \ln D_0 - \zeta \lambda_0 + n \cdot \eta \right]. \tag{10}$$

In ähnlicher Weise kann man verfahren, wenn man die Durchlässigkeit $d$ eines Rauchglases berechnen will, die durch Vergleich mit der Durchlässigkeit $\Phi$ eines rotierenden Sektors bestimmt wurde. Es ist dann $n = 1$ zu setzen, so daß nach Gleichung (4) $d = D = d_0(1 + \varepsilon)$ ist. Bei abwechselnder Einstellung des Pyrometers auf dieselbe Strahlungs-

quelle durch das Rauchglas und durch den rotierenden Sektor erhält man mit Gleichung (9), wenn man die Stromstärken in den beiden Fällen mit $i$ und $i'$ und die effektiven Wellenlängen mit $\lambda_e$ und $\lambda_e'$ bezeichnet,

$$\left.\begin{aligned} \ln d_0 &= \ln \Phi + \frac{c}{\lambda_0}[f(i') - f(i)] + (\xi - \zeta)\frac{c}{\lambda_0}(\lambda_e' - \lambda_e) \\ &+ \frac{\lambda_e' - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot \ln \Phi - \frac{\lambda_e - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot \ln D - \varepsilon \end{aligned}\right\} \quad (11)$$

Die Glieder, welche die Differenz von Wellenlängen enthalten, sind zusammen mit der Größe $\varepsilon$ als Korrektionsterme zu behandeln. Den in Gleichung (11) eingehenden Wert von $\lambda_e$ gewinnt man aus Gleichung (10), wenn man $D_0 = d_0$ und $n = 1$ setzt. Für $\lambda_e'$ gilt entsprechend

$$\lambda_e' - \lambda_0 = \alpha + \beta\left[2 f(i') + \frac{\lambda_0}{c}\ln \Phi - \zeta \lambda_0\right]. \quad (12)$$

Wichtig ist noch die Berechnung der Korrektionsgrößen für die relative Eichung der Pyrometerlampe. In diesem Falle wird derselbe Strahler abwechselnd ohne Lichtschwächung und durch eine Sektorschwächung der Durchlässigkeit $\Phi$ betrachtet. Bezeichnet man die Werte von $i$ und $\lambda$ unter diesen beiden Bedingungen mit $i_u$, $i_s$ und $\lambda_u$, $\lambda_s$, so erhält man

$$f(i_u) - f(i_s) = \frac{\lambda_0}{c}\ln \Phi + (\xi - \zeta)(\lambda_s - \lambda_u) + (\lambda_s - \lambda_0)\frac{\ln \Phi}{c}, \quad (13)$$

$$\lambda_s - \lambda_u = \beta\left[2 f(i_s) - 2 f(i_u) + \frac{\lambda_0}{c}\ln \Phi\right], \quad (14)$$

$$\lambda_s - \lambda_0 = \alpha + \beta\left[2 f(i_s) + \frac{\lambda_0}{c}\ln \Phi - \zeta \lambda_0\right] \quad (15)$$

5. Die relative Eichung der Pyrometerlampe Nr. 249. Es wurde früher (l. c. 1) bereits darauf hingewiesen, daß es zweckmäßig ist, das Glühfadenpyrometer zunächst unabhängig vom schwarzen Körper vor einem beliebigen Strahler unter Verwendung eines rotierenden Sektors relativ zu eichen und dann von der relativen zur absoluten Eichung dadurch zu gelangen, daß das Instrument auf einen optischen Fixpunkt eingestellt wird. Bei der relativen Eichung, die, abgesehen von der geringen Korrektion durch die Verschiebung der effektiven Wellenlänge, unabhängig von der Farbe und der Art des Pyrometers, insbesondere von der Lichtabsorption in seinem optischen System ist, kommt es darauf an, das Helligkeitsverhältnis $H_2 : H_1$ eines Strahlers bei der Wellenlänge $\lambda$ und den beiden Temperaturen $S_2$ und $S_1$ durch eine Beziehung der Form

$$\frac{\lambda}{c}\ln \frac{H_2}{H_1} = \frac{1}{S_1} - \frac{1}{S_2} = f(i_1) - f(i_2) \quad (16)$$

darzustellen, wenn $i_1$ und $i_2$ die Stromstärken im Glühfaden der Pyrometerlampe bedeuten und $f(i)$ eine empirisch zu bestimmende Funktion bezeichnet. Die vorstehende Gleichung hat zur Folge, daß

$$\frac{\lambda}{c} \ln H + a = f(i) = \frac{1}{S} \tag{17}$$

zu setzen ist, wenn eine beliebige Einheit für die Helligkeit angenommen wird. Die Konstante $a$ ist durch Eichung an einem Fixpunkt zu ermitteln. Bei dem früher (l. c. 1) betrachteten verhältnismäßig geringen Helligkeitsbereich genügte es, für $f(i)$ eine quadratische Funktion von $i$ anzunehmen. Noch einfacher läßt sich in demselben Bereich $f(i) = a + \frac{b}{i^2}$ setzen. Bei Ausdehnung des Bereiches von 800 bis 1200° C erwies es sich jedoch als notwendig, zwei weitere Glieder hinzuzufügen und

$$\frac{1}{S} = f(i) = a + \frac{b}{i^2} + \frac{c}{i^3} + \frac{d}{i^4} \tag{18}$$

zu setzen.

Es sind gelegentlich einfachere Formeln vorgeschlagen, um die schwarze Temperatur $S$ als Funktion der Stromstärke $i$ des Glühfadens darzustellen: hier können indessen nur solche Formeln in Frage kommen, die für die Differenz zweier reziproker schwarzen Temperaturen einen einfachen Ausdruck liefern.

Mit (18) folgt aus (16)

$$\frac{\lambda}{c} \ln \frac{H_2}{H_1} = \left(\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2}\right)\left[b + c\,\frac{\frac{1}{i_2^3} - \frac{1}{i_1^3}}{\frac{1}{i_2^2} - \frac{1}{i_1^2}} + d\left(\frac{1}{i_2^2} + \frac{1}{i_1^2}\right)\right], \tag{19}$$

so daß die zu drei Helligkeitsverhältnissen $H_2 : H_1$ beobachteten Stromstärken $i_1$ und $i_2$ genügen, um die drei Konstanten $b$, $c$ und $d$ und somit

$$g(i) = f(i) - a \tag{20}$$

zu bestimmen. Wird die schwarze Temperatur des optischen Fixpunktes, der zur Ermittelung von $a$ dient, mit $S_f$ bezeichnet und hat die zugehörige Stromstärke den Wert $i_f$, so ist

$$a = \frac{1}{S_f} - g(i_f) \tag{21}$$

und

$$f(i) = \frac{1}{S} = \frac{1}{S_f} + g(i) - g(i_f). \tag{22}$$

Zur relativen Eichung der Lampe 249 kamen vier verschiedene Sektoren, drei feste und einer mit verstellbarer Öffnung, zur Anwendung, deren Durchlässigkeit mit $\Phi$ bezeichnet wird. Die Beobachtungen wurden mit dem Farbglaspyrometer durchgeführt. Tabelle 5 enthält für 15 Einzelbeobachtungen die Stromstärken $i_u$ für die Messungen am ungeschwächten Licht und die Stromstärken $i_g$ für die Messungen am geschwächten Licht. Setzt man nach empirischer Ermittlung der drei Konstanten $b$, $c$ und $d$ für Messungen bei der völlig konstant angenommenen Wellenlänge $\lambda_0$

$$g(i) = f(i) - a = \left[523{,}956\,\frac{1}{i^2} - 118{,}8293\,\frac{1}{i^3} + 10{,}4193\,\frac{1}{i^4}\right].10^{-7}, \quad (23)$$

so liefert die Differenz $f(i_u) - f(i_g) = \frac{\lambda_0}{c} \ln \frac{H_g}{H_u}$ einen Wert, der praktisch mit der „Temperaturschwächung“ $\lambda_0/c \,.\, \ln \Phi$ des Sektors übereinstimmt, wenn $\lambda_0 = 0{,}6560$ gesetzt wird. Die Korrektion (Korr.), welche an dieser Größe wegen der Wellenlängenverschiebung [Gleichung (13), (14) und (15)] anzubringen ist, um $[f(i_u) - f(i_g)]_{\text{beob.}} = \frac{\lambda_0}{c} \ln \Phi +$ Korr. bilden zu können, liegt in fast allen Fällen innerhalb der Versuchsgenauigkeit.

Tabelle 5. Relative Eichung der Pyrometerlampe 249.

| $i_u$ | $i_g$ | $\frac{\lambda_0}{c} \cdot 10^7 \ln \Phi$ | Korr. $10^7$ | $[f(i_u) - f(i_g)] \cdot 10^7$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | beob. | ber. Gleich. (23) | beob. – ber. |
| 0,2842 | 0,2230 | — 1127,2 | — 1,9 | 1129,1 | 1027,1 | + 2,0 |
| 0,2234 | 0,1907 | — 1127,2 | — 4,3 | 1131,5 | 1026,6 | + 4,9 |
| 0,2867 | 0,2638 | — 326,0 | — 0,2 | 326,2 | 332,3 | — 6,1 |
| 0,2637 | 0,2453 | — 326,0 | — 0,5 | 326,5 | 325,1 | + 1,4 |
| 0,2456 | 0,2306 | — 326,0 | — 0,7 | 326,7 | 316,6 | + 10,1 |
| 0,2303 | 0,2174 | — 326,0 | — 0,9 | 326,9 | 331,8 | — 4,9 |
| 0,2175 | 0,2068 | — 326,0 | — 1,2 | 327,2 | 328,8 | — 1,6 |
| 0,2072 | 0,1981 | — 326,0 | — 1,2 | 327,2 | 332,9 | — 5,7 |
| 0,1981 | 0,1907 | — 326,0 | — 1,5 | 327,5 | 322,3 | + 5,2 |
| 0,2194 | 0,1895 | — 1074,3 | — 4,1 | 1078,4 | 1078,6 | — 0,2 |
| 0,2518 | 0,2074 | — 1074,3 | — 3,0 | 1077,3 | 1079,7 | — 2,4 |
| 0,2812 | 0,2231 | — 1074,3 | — 1,8 | 1076,1 | 1083,1 | — 7,0 |
| 0,2851 | 0,2394 | — 757,5 | — 0,9 | 758,4 | 757,2 | + 1,2 |
| 0,2395 | 0,2100 | — 757,5 | — 2,1 | 759,6 | 757,1 | + 2,5 |
| 0,2101 | 0,1905 | — 757,5 | — 3,1 | 760,6 | 757,3 | + 3,3 |

6. Absolute Eichung der Pyrometerlampen 249 und 280 in verschiedenen Pyrometern und bei verschiedenen Farben. Als optischer Fixpunkt zur Bestimmung der Konstanten $a$ diente die Helligkeit des schwarzen Körpers am Goldschmelzpunkt. Es wurde hierbei

das Farbglaspyrometer auf die schwach sichtbare Lötstelle des Thermoelementes eingestellt, die sich einige Millimeter vor der Wand befand, welche den Hauptteil der schwarzen Strahlung liefert. Die Lötstelle erschien sowohl im Rot als auch im Grün 3 bis 4 Proz. heller als ihr Hintergrund. Zunächst wurden einige Messungen nahe oberhalb und nahe unterhalb der Temperatur des Goldschmelzpunktes ausgeführt. Hierbei stieg in beiden Farben die Stromstärke $i$ der Pyrometerlampe um 0,00239 Amp., wenn die Thermokraft um 100 Mikrovolt wuchs. Bei einer weiteren Beobachtungsreihe mit dem schwarzen Körper waren an der heißen Lötstelle die beiden Schenkel des Thermoelementes durch einen 5 mm langen Golddraht von 0,3 mm Dicke miteinander verbunden. Das Pyrometer war in diesem Falle auf die Lötstelle zwischen dem Gold und dem einen Schenkel des Thermoelementes gerichtet. Die Temperatur wurde sehr langsam (1° in 4 Minuten) gesteigert, bis das Thermoelement infolge Abschmelzens des Golddrahtes unterbrochen war. In diesem Augenblick betrug die Thermokraft 10268 Mikrovolt. Nach Reduktion aller am schwarzen Körper gewonnenen Beobachtungsergebnisse auf diese Thermokraft, also auf $t = 1063°$ oder auf $\frac{1}{T} = \frac{1}{S_f} = 7484 \cdot 10^{-7}$, ergaben sich folgende Serienmittel der Stromstärken $i$ im Rot und Grün.

Tabelle 6.

Stromstärke $i$ der Pyrometerlampe 249 im Farbglaspyrometer am Goldschmelzpunkt.

| rot | grün |
|---|---|
| 0,2513 | 0,2482 |
| 0,2512 | 0,2482 |
| 0,2507 | 0,2481 |
| 0,2507 | 0,2480 |
| 0,2511 | 0,2483 |
| Mittel 0,2510 | 0,2482 |

Nach Gleichung (23) erhält man für $i = 0{,}2510$ Amp. den Wert $g(i) = 3427{,}2 \cdot 10^{-7}$, so daß für die Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}6560$ die Konstante $a$ [vgl. Gleichung (21)] nach Berücksichtigung der Korrektion für die Verschiebung der Wellenlänge zu $[7484{,}0 - 3427{,}2 - 0{,}6] \cdot 10^{-7} = 4056{,}2 \cdot 10^{-7}$ folgt. Somit gilt für die absolute Eichung der Lampe 249 bei $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ die Beziehung

$$\frac{1}{S} = f(i) = \left[4056{,}2 + 523{,}956\frac{1}{i^2} + 118{,}8293\frac{1}{i^3} + 10{,}41934\frac{1}{i^4}\right] \cdot 10^{-7}. \quad (24)$$

Den Übergang von der Eichung bei dem roten Farbglas zur Eichung bei dem grünen Farbglas gewinnt man mit Hilfe von Gleichung (6) durch die Konstante $\xi$. Im Falle des schwarzen Körpers ist $1/S'$ unabhängig von der Wellenlänge und man erhält in dem vorliegenden Beispiel unter Berücksichtigung der Korrektionen für die Verschiebung der Wellenlänge

$$\xi = \frac{f(0{,}2482) - f(0{,}2510)}{0{,}6560 - 0{,}5450 - 0{,}0017} = 453 \cdot 10^{-7}. \qquad (25)$$

In der früheren Mitteilung (l. c. 1) ist darauf hingewiesen, daß $\xi = [K - n\,32] \cdot 10^{-7}$ gesetzt werden darf, wenn $K$ die Selektivität der Glühfäden (für Wolfram ist $K = 660 \cdot 10^{-7}$) und $n$ die Zahl der Glasflächen zwischen dem Strahler und dem Glühfaden bedeutet. Da für das Farbglaspyrometer $n = 6$ ist, würde also $\xi = 468 \cdot 10^{-7}$ zu erwarten sein. Die neuerdings experimentell ermittelte Zahl steht hiermit in befriedigender Übereinstimmung.

Tabelle 7 zeigt bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}6560\,\mu$ die Eichungsunterschiede der beiden Lampen 249 und 280 und der beiden optischen Pyrometer. Als strahlendes Objekt diente die mit 10,2 Amp. geheizte

Tabelle 7.

Vergleich der Pyrometerlampen 249 und 280 in beiden Pyrometern bei $\lambda = 0{,}6560\,\mu$. a) Strahler direkt, b) durch rotierenden Sektor betrachtet.

| Pyrometer | | Pyrometerlampe 249 | | | Pyrometerlampe 280 | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $i$ Amp. | $f(i) \cdot 10^7$ | Korr. $10^7$ | $i$ Amp. | $f(i) \cdot 10^7$ | Korr. $10^7$ |
| Spektral . . | a) | 0,2811 | 7006 | + 0,2 | a) 0,2800 | 7021 | + 0,2 |
| | b) | 0,2393 | 7710 | + 0,6 | b) 0,2392 | 7712 | + 0,6 |
| Farbglas . . | a) | 0,2861 | 6938 | − 0,2 | a) 0,2856 | 6945 | − 0,2 |
| | b) | 0,2429 | 7638 | − 0,6 | b) 0,2430 | 7636 | − 0,6 |

Wolframbandlampe (P 8), welche a) direkt, b) durch einen rotierenden Sektor mit festem Ausschnitt ($2 \times 38{,}98^0$), dessen Durchlässigkeit $\Phi = 0{,}2166$ und dessen Temperaturschwächung $-\frac{\lambda}{c} \ln \Phi = 701{,}7 \cdot 10^{-7}$ für die angegebene Wellenlänge beträgt, beobachtet wurde. In der Tabelle bedeutet $i$ die Stromstärke der Pyrometerlampe und $f(i)$ die zu dieser Stromstärke gehörigen Eichwerte der Pyrometerlampe 249 gemäß Gleichung (24)

Neben den Zahlen für $f(i)$ sind die Korrektionen angegeben, um welche $f(i)$ erhöht werden muß, wenn wegen der Verschiebung der Wellenlänge alle Beobachtungen auf $\lambda = 0{,}6560$ reduziert werden sollen. Die Korrektionen liegen indessen weit innerhalb der Meßgenauigkeit und können daher vernachlässigt werden.

Aus Tabelle 7 ist ersichtlich, daß bei den mit b) bezeichneten Beobachtungen beide Pyrometerlampen keine merklichen Unterschiede in den Stromstärken und in den Werten $f(i)$ aufweisen, wenn sie unter sonst gleichen Bedingungen verwendet werden. Bei den Beobachtungen a), die sich auf größere Flächenhelligkeit beziehen, gelten indessen für Lampe 280 deutlich größere Werte $f(i)$. Der Unterschied beträgt im Mittel $11 \cdot 10^{-7}$, das ist etwa der doppelte Betrag der Fehlergrenze, und entspricht einem Helligkeitsunterschied von 2 Proz. Da durch die Einstellungen a) und b) der Hauptteil des ganzen Temperaturgebietes umspannt wird, welches mit den Pyrometerlampen unmittelbar (also ohne Verwendung von Lichtschwächungen) gemessen wurde, so kann die für Lampe 249 gültige Eichung in einfacher Weise auf Lampe 280 übertragen werden, indem man

$$f(i)_{280} = f(i) + 0{,}0163\,[f(i) - 7700 \cdot 10^{-7}] \qquad (26)$$

setzt. Aus Tabelle 7 ist ferner zu entnehmen, daß unter sonst gleichen Bedingungen eine Pyrometerlampe im Spektralpyrometer ($Sp$) einen geringeren Strom benötigt als im Farbglaspyrometer ($Fa$). Für das Spektralpyrometer erhält man die richtige Eichung, wenn man bei $\lambda = 0{,}6560\,\mu$

$$f(i)_{Sp} = f(i)_{Fa} - 74 \cdot 10^{-7} \qquad (27)$$

setzt. Dieser Unterschied rührt daher, daß im Spektralpyrometer die Zahl der Linsenflächen zwischen Objekt und Pyrometerlampe um 4 größer ist als im Farbglaspyrometer. Nach den früher (l. c. 1) mitgeteilten Überlegungen ist

$$f(i)_{Sp} = f(i)_{Fa} + \frac{0{,}6560 \cdot 4 \cdot \ln D}{c}, \qquad (28)$$

wenn $1 - D$ den Lichtverlust an einer Fläche bedeutet. Man erhält hiernach $D = 0{,}960$, während früher $D = 0{,}955$ angenommen wurde.

Bei den endgültigen Messungen wurde vermieden, die Pyrometerlampen auszuwechseln, und Lampe 249 stets im Farbglaspyrometer und Lampe 280 stets im Spektralpyrometer verwendet. Kontrollmessungen bestätigten die angegebenen Beziehungen der Lampen und Pyrometer zueinander.

Faßt man den Inhalt der Gleichungen (25) bis (28) zusammen, so gilt folgendes:

Zu der Stromstärke $i$ der Pyrometerlampen 249 und 280 gehört die reziproke schwarze Temperatur

$$\frac{1}{S'} = f(i) + 453 \cdot 10^{-7}\,(\lambda - 0{,}6560) - 113 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda \cdot x_P + 0{,}0163\,[f(i) - 7700 \cdot 10^{-7}] \cdot y_L, \qquad (29)$$

wenn man den Faktor $x_P$ für das Farbglaspyrometer gleich 0, für das Spektralpyrometer gleich 1 und den Faktor $y_L$ für Lampe 249 gleich 0 und für Lampe 280 gleich 1 setzt. Hierbei ist $f(i)$ die durch Gleichung (24) dargestellte Funktion.

Früher (l. c. 1) wurde der mit $\lambda$ multiplizierte Faktor, den wir jetzt mit $\xi$ bezeichnen, für das Spektralpyrometer zu $350 \cdot 10^{-7}$ gefunden, während jetzt nur sehr wenig abweichend hiervon statt dessen $340 \cdot 10^{-7}$ folgt.

7. Die Durchlässigkeit der Rauchgläser in Abhängigkeit vom Strahler und vom Pyrometer. Die Durchlässigkeit von vier Rauchgläsern wurde vor der Wolframlampe als Strahlungsquelle durch Vergleich mit der Durchlässigkeit eines rotierenden Sektors von 17,915° Öffnung ermittelt. Da die Durchlässigkeit der Rauchgläser von der Farbtemperatur des Strahlers abhängt, so muß, um eine Vergleichung verschiedener Messungen zu ermöglichen, eine Bezugstemperatur festgesetzt werden. Als diese wurde $F = 2000^0$ absolut gewählt. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, wie die Durchlässigkeit eines Rauchglases von der Farbtemperatur und der Zahl der etwa hintereinandergeschalteten Rauchgläser sowohl bei dem Spektralpyrometer als auch bei dem Farbglaspyrometer abhängt, wurde in Anlehnung an ältere und neuere Beobachtungen mit dem Spektralpyrometer zunächst eine Funktion $\varrho(\lambda)$ angenommen, die bei unendlich schmaler Spaltbreite die Durchlässigkeit eines Rauchglases der verwendeten Art als Funktion der Wellenlänge darstellt. Es wurde für den roten Spektralbereich

$$\lambda \cdot \log_{10} \varrho(\lambda) = 0{,}50590 - 3{,}7948\,\lambda + 3{,}07691\,\lambda^2 \qquad (30)$$

gesetzt. Diese Formel ist auch noch für den grünen Spektralbereich brauchbar, wenn sie im Gebiet der kürzesten Wellenlängen ein wenig korrigiert wird.

Die Durchlässigkeit $d$ eines der Formel (30) genügenden Rauchglases und die effektive Wellenlänge $\lambda_e$ des durch dieses Rauchglas hindurchgetretenen Lichtes sind für die endliche Breite der Spektralbezirke unserer Pyrometer nach den Gleichungen

$$d = \frac{\int \varphi(\lambda) \cdot G(\lambda) \cdot \varrho(\lambda) \cdot E(\lambda, T)\, d\lambda}{\int \varphi(\lambda) \cdot G(\lambda) \cdot E(\lambda, T) \cdot d\lambda} \qquad (31)$$

und

$$\frac{1}{\lambda_e} = \frac{\int \frac{1}{\lambda} \varphi(\lambda) \cdot G(\lambda) \cdot \varrho(\lambda) \cdot E(\lambda, T)\, d\lambda}{\int \varphi(\lambda) \cdot G(\lambda) \cdot \varrho(\lambda) \cdot E(\lambda, T)\, d\lambda} \qquad (32)$$

berechnet, in denen außer den soeben genannten Größen $\varphi(\lambda)$ die Augenempfindlichkeit, $G(\lambda)$ die spektrale Durchlässigkeit der Farbgläser (vgl. Tabelle 1) oder der Spektralpyrometer und $E(\lambda, T)$ die Intensität der Strahlung des schwarzen Körpers bei der Temperatur $T$ und der Wellenlänge $\lambda$ bedeutet.

Handelt es sich um die Durchlässigkeit und die effektive Wellenlänge eines Satzes von $n$ gleichen Rauchgläsern, so ist in den Gleichungen (31) und (32) der Faktor $\varrho(\lambda)$ durch $[\varrho(\lambda)]^n$ zu ersetzen.

Die Ergebnisse dieser Berechnung sind in den Tabellen 8 und 9 enthalten. Die Durchlässigkeit einer Kombination von $n$ ($n = 1$ bis 3) gleichen Rauchgläsern wird entsprechend Gleichung (4) durch den Ausdruck $D_n = [d_0(1 + \varepsilon)]^n$ dargestellt, indem $d_0$ die Durchlässigkeit eines Rauchglases ($n = 1$) bei der Farbtemperatur $F = 2000^0$ abs. im Farbglaspyrometer bedeutet. Der Korrektionsterm $\varepsilon$ ist für beide Pyrometer in Abhängigkeit von $n$, $F$ und $\lambda$ anzugeben. Es darf angenommen werden, daß die Größe $\varepsilon$ für die wirklich verwendeten Rauchgläser, die

Tabelle 8.

Die Größe $\varepsilon$ in dem Ausdruck für die Durchlässigkeit $D_n = [d_0(1+\varepsilon)]^n$ von $n$ hintereinandergeschalteten Rauchgläsern als Funktion der Farbtemperatur $F$, der Farbe $\lambda$ und der Anzahl $n$.

| $F$ | $n = 1$ | | $n = 2$ | | $n = 3$ | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Farbgl. | Spektr. | Farbgl. | Spektr. | Farbgl. | Spektr. |
| | rot, $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ | | | | | |
| 1000 | + 0,032 | — 0,007 | + 0,038 | — 0,007 | + 0,044 | — 0,007 |
| 2000 | ± 0,000 | — 0,008 | + 0,004 | — 0,008 | + 0,008 | — 0,008 |
| 4000 | — 0,012 | — 0,008 | — 0,009 | — 0,008 | — 0,006 | — 0,008 |
| | grün, $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$ | | | | | |
| 1000 | + 0,014 | — 0,002 | + 0,015 | — 0,002 | + 0,016 | — 0,002 |
| 2000 | ± 0,000 | — 0,002 | + 0,001 | — 0,002 | + 0,002 | — 0,002 |
| 4000 | — 0,007 | — 0,002 | — 0,006 | — 0,002 | — 0,005 | — 0,002 |

Tabelle 9.

Die Differenz $(\lambda - \lambda_0)$ der effektiven Wellenlänge $\lambda$ des Farbglaspyrometers bei $n = 1$, 2 oder 3 Rauchgläsern gegen die Wellenlänge $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ (rot) und $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$ (grün).

| $F$ | $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$, rot | | | $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$, grün | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ | $n = 1$ | $n = 2$ | $n = 3$ |
| 1000 | + 0,0062 | + 0,0080 | + 0,0097 | + 0,0026 | + 0,0031 | + 0,0036 |
| 2000 | ± 0,0000 | + 0,0018 | + 0,0035 | — 0,0024 | — 0,0019 | — 0,0014 |
| 4000 | — 0,0031 | — 0,0013 | + 0,0004 | — 0,0049 | — 0,0044 | — 0,0039 |

alle etwas verschiedene Durchlässigkeiten aufweisen, nahe denselben Wert hat wie für das hypothetische Rauchglas, das in seinen Eigenschaften nahe mit denen der Rauchgläser Nr 2 bis 4 übereinstimmt.

Bei dem Spektralpyrometer kann hiernach die Durchlässigkeit als praktisch unabhängig von der Farbtemperatur und der Anzahl $n$ der miteinander kombinierten Rauchgläser betrachtet werden. Für das Farbglaspyrometer ist die Größe $\varepsilon$ mit großer Näherung durch die Beziehungen

$$\varepsilon = -0{,}027 + \frac{46 + 8n}{F} \text{ im Rot} \tag{33}$$

und

$$\varepsilon = -0{,}014 + \frac{26 + 2n}{F} \text{ im Grün} \tag{33a}$$

darstellbar.

Ferner läßt sich die Differenz $\lambda - \lambda_0$ der Tabelle 9 für das Farbglaspyrometer mit genügender Genauigkeit durch

$$\lambda - \lambda_0 = -0{,}0080 + 6{,}2\left[\frac{2}{F} + 2n \,.\, 1430 \,.\, 10^{-7}\right] \text{ im Rot} \tag{34}$$

und

$$\lambda - \lambda_0 = -0{,}0079 + 5{,}0\left[\frac{2}{F} + 2n \,.\, 500 \,.\, 10^{-7}\right] \text{ im Grün} \tag{34a}$$

ausdrücken. Diese Gleichungen gestatten, wie sogleich erläutert wird, den Schluß, daß die in Gleichung (5) und (10) mit $\eta$ bezeichnete Größe für das Rotglas den Wert $1430 \,.\, 10^{-7}$ und für das Grünglas den Wert $500 \,.\, 10^{-7}$ besitzt. Nach früheren Ausführungen (l. c. 2) sind nämlich im Falle einer selektiven Lichtschwächung die Farbtemperaturen $F$ bzw. $F_1$ der Gleichung (3) durch die Farbtemperaturen $F'$ und $F_1'$ nach Gleichung (5) zu ersetzen, je nachdem die eine bzw. die andere oder auch beide Lichtquellen durch das Rauchglas betrachtet werden. Im Falle der Gleichungen (34) und (34a) ist

$$\lambda - \lambda_0 = \alpha + \beta\left(\frac{2}{F} + 2n\eta\right)$$

zu setzen. Es erübrigt sich, die Werte von $\eta$ für das Spektralpyrometer besonders zu berechnen. Da bei diesem Instrument die effektive Wellenlänge nur sehr wenig durch das Rauchglas verändert wird, so genügt es, die für das Farbglaspyrometer ermittelten Werte von $\eta$ anzunehmen.

Bei den Messungen über die Durchlässigkeit der einzelnen Rauchgläser betrug die schwarze Temperatur der Lichtquelle (Wolframband) zwischen 1200° und 1400° C. Wegen der Wellenlängenverschiebung

sind die direkt (d. h. ohne Rücksicht auf die Korrektionsglieder in Gleichung (11) ermittelten Werte der Durchlässigkeit um folgende prozentischen Beträge zu erhöhen, um den reduzierten Wert $d_0$ zu gewinnen:

Farbglaspyrometer, rot $-0{,}1$ Proz., grün $-0{,}2$ Proz.
Spektralpyrometer, „ $+0{,}8$ „ „ „ $+0{,}2$ „

Unter Berücksichtigung dieser Korrektionen ergaben sich aus zahlreichen Einzelmessungen folgende Mittelwerte für die Durchlässigkeit $d_0$ der vier Rauchgläser und der zugehörigen Temperaturschwächungen $\tau = -\frac{\lambda}{c} \ln d_0$ bei beiden Pyrometern.

Tabelle 10.

Durchlässigkeit $d_0$ und Temperaturschwächung $-\frac{\lambda}{c} \ln d_0$ von 4 Rauchgläsern bei $\lambda_0 = 0{,}6560$ und $\lambda_0 = 0{,}5450\,\mu$ im Farbglas- und im Spektralpyrometer.

| Rauchglas Nr. | $\lambda_0 = 0{,}6560$ | | | | $\lambda_0 = 0{,}5450$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Durchlässigkeit $d_0$ | | | $-10^7 \cdot \frac{\lambda}{c} \ln d_0$ | Durchlässigkeit $d_0$ | | | $-10^7 \frac{\lambda}{c} \ln d_0$ |
| | Farbglaspyrometer | Spektralpyrometer | Mittel | | Farbglaspyrometer | Spektralpyrometer | Mittel | |
| 2 | 0,1053 | 0,1050 | 0,1052 | 1033 | 0,0709 | 0,0693 | 0,0701 | 1013 |
| 3 | 0,1007 | 0,1004 | 0,1006 | 1054 | 0,0666 | 0,0660 | 0,0663 | 1034 |
| 4 | 0,0998 | 0,1000 | 0,0999 | 1057 | 0,0657 | 0,0644 | 0,0650 | 1042 |
| 5 | 0,0926 | 0,0924 | 0,0925 | 1092 | 0,0593 | 0,0582 | 0,0588 | 1080 |

Tabelle 11.

Schwarze Temperatur $s = S - 273$ des Wolframbandes bei $\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$ als Funktion der Stromstärke $J$ mit dem Farbglas- und dem Spektralpyrometer gemessen.

| $J$ Amp. | $i$ Amp. | Rauchgläser Nr. | $f(i) 10^7$ | $k_1 . 10^7$ | $k_2 . 10^7$ | $k_3 . 10^7$ | $\Sigma k$ | $-\frac{\lambda_0}{c} \ln D_0$ | $\frac{10^7}{S}$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Farbglaspyrometer, Lampe 249. | | | | | | | | | | |
| 9,50 | 0,2616 | — | 7298 | — | — 0 | + 0 | 0 | — | 7298 | 1097° |
| 11,90 | 0,2617 | 2 | 7297 | — | — 2 | + 2 | 0 | 1033 | 6264 | 1323 |
| 16,20 | 0,2609 | 2 + 3 | 7310 | — | — 4 | + 2 | — 2 | 2087 | 5221 | 1642 |
| 23,80 | 0,2586 | 2 + 3 + 4 | 7350 | — | — 8 | — 1 | — 9 | 3144 | 4197 | 2110 |
| 27,70 | 0,2800 | 2 + 3 + 4 | 7021 | — | — 6 | — 4 | — 10 | 3144 | 3867 | 2313 |
| Spektralpyrometer, Lampe 280. | | | | | | | | | | |
| 9,50 | 0,2577 | — | 7365 | — 79 | + 0 | — 0 | — 79 | — | 7286 | 1099 |
| 11,90 | 0,2575 | 2 | 7369 | — 79 | + 1 | — 4 | — 82 | 1033 | 6254 | 1326 |
| 16,20 | 0,2563 | 2 + 3 | 7389 | — 79 | + 1 | — 7 | — 85 | 2087 | 5217 | 1644 |
| 23,80 | 0,2537 | 2 + 3 + 4 | 7434 | — 78 | + 2 | — 11 | — 87 | 3144 | 4203 | 2106 |
| 27,70 | 0,2745 | 2 + 3 + 4 | 7100 | — 84 | + 2 | — 11 | — 93 | 3144 | 3863 | 2316 |

Die Übereinstimmung der mit den beiden Pyrometern für $d_0$ gefundenen Werte ist für die rote Farbe befriedigend, während für die grüne Farbe Unterschiede übrigbleiben, die ein wenig außerhalb der Fehlergrenze der Messung liegen. Dadurch wird eine geringe Ungenauigkeit in die Beobachtungen hoher Temperatur mit dem Grünfilter gebracht, so daß den Beobachtungen im Rot der Vorzug zu geben ist.

8. Temperaturmessungen an der Wolframbandlampe. Die an der Wolframbandlampe mit dem Farbglas- und dem Spektralpyrometer ausgeführten Messungen, welche sich auf rotes Licht ($\lambda_0 = 0{,}6560\,\mu$) beziehen, sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

$J$ bedeutet die Stromstärke der Bandlampe, $i$ die Stromstärke der Pyrometerlampe. In der nächsten Spalte sind die Rauchgläser angegeben, die zur Lichtschwächung dienten. Die Tabelle erlaubt ein Urteil über den Einfluß der verschiedenen Korrektionen. Es bedeutet $k_1$ die Korrektion, welche durch Gleichung (29) ausgesprochen ist und die für das Farbglaspyrometer mit Lampe 249 den Wert Null hat; $k_2$ ist die Korrektion, die durch Verschiebung der effektiven Wellenlänge hervorgerufen wird, wenn das durch die Rauchgläser bedingte Korrektionsglied $\frac{n\lambda_0\varepsilon}{c}$ der Gleichung (9) unberücksichtigt bleibt; endlich ist in $k_3$ diese letztere Korrektion dargestellt, welche die tatsächliche Durchlässigkeit $D$ mit dem Normalwert $D_0 = d_0^n$ in Beziehung setzt. Den reziproken Wert $\frac{1}{S}$ der absoluten Temperatur $S$ erhält man, wenn $f(i)$ um die Summe $\Sigma k$ aller Korrektionen vergrößert und um die Temperaturschwächung $-\frac{\lambda_0}{c}\ln D_0$ der Rauchgläser verkleinert wird. Die mit den beiden Pyrometern unter gleichen Bedingungen ermittelten Temperaturen des Wolframbandes stimmen befriedigend überein.

Um die Werte für die Durchlässigkeit der Rauchgläser zu prüfen, wurde ein Bild des bei 23,8 Amp. glühenden Wolframbandes auf einem Magnesiaschirm entworfen und unter einem Winkel von 45° mit den beiden Pyrometern ohne Verwendung von Rauchgläsern gemessen. Aus unseren früheren[1]) Untersuchungen ist der Koeffizient der diffusen Reflexion des Magnesiumoxyds in Abhängigkeit von dem Winkel bekannt. Für 45° beträgt er $A = 0{,}972$. Die Lichtschwächung ist bei der Methode des Magnesiaschirmes durch $\Phi = \frac{A \cdot D_L \cdot r^2}{V^2 \cdot a^2}$ gegeben, wenn $D_L$

[1]) F. Henning und W. Heuse, ZS. f. Phys. **10**, 111, 1922.

die Durchlässigkeit der abbildenden Linse, $r$ den Radius der verwendeten Blende, $V$ die Bildvergrößerung und $a$ den Abstand des Strahlers von der Blende bezeichnet. In unserem Fall betrug $D_L = 0{,}713$, $r = 7{,}05\,\text{mm}$, $V = 0{,}6512$, $a = 377{,}5\,\text{mm}$, so daß $\Phi = 0{,}000569$ und, falls $\lambda = 0{,}6560\,\mu$ gesetzt wird, $-\frac{\lambda_0}{c} \ln \Phi = 3428 \cdot 10^{-7}$ ist.

Im einzelnen ergaben sich bei derselben Bezeichnungsweise wie oben folgende Werte:

Tabelle 12. Schwarze Temperatur der Wolframbandlampe bei $J = 23{,}80\,\text{Amp.}$, mit beiden Pyrometern ohne Rauchglasschwächung bei $\lambda = 0{,}6560\,\mu$ gemessen.

| Pyrometer | Lampe | $i$ Amp. | $f(i) \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $k_2 \cdot 10^7$ | $k_3 \cdot 10^7$ | $\Sigma k \cdot 10^7$ | $-\frac{\lambda_0}{c} \ln \Phi$ | $\frac{10^7}{S}$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Farbglas . | 249 | 0,2434 | 7628 | — | — 5 | — | — 5 | 3428 | 4195 | 2111°C |
| Spektral . | 280 | 0,2397 | 7703 | — 74 | — 4 | — | — 78 | 3428 | 4197 | 2110 |

Die Übereinstimmung mit den Beobachtungen unter Verwendung von Rauchgläsern liegt innerhalb der Grenzen der Beobachtungsgenauigkeit.

9. Die schwarze Temperatur des Platinschmelzpunktes und des positiven Lichtbogenkraters der Kohle. Der Platinschmelzpunkt wurde nach der bereits früher (l. c. 1) beschriebenen Methode mit dem Farbglaspyrometer bei Verwendung des roten und des grünen Glases bestimmt, so daß die früher mit dem Spektralpyrometer gefundenen Werte nun kontrolliert werden konnten. Die Anordnung ließ sich noch ein wenig dadurch verbessern, daß der Platindraht von einem engeren Glasrohr mit nur 1 cm Durchmesser umgeben wurde, wodurch der Einfluß der Luftströmungen praktisch verschwand. Bei den letzten Versuchen geschah die Einstellung in beiden Farben abwechselnd, so daß die schwarze Temperatur des Schmelzpunktes für denselben Draht sowohl im Rot als auch im Grün ermittelt werden

Tabelle 13.

Mittelwerte für die schwarze Temperatur des Platinschmelzpunktes nebst den Korrektionen für das Farbglaspyrometer.

| Farbe | $i$ Amp. | $f(i) \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $k_2 \cdot 10^7$ | $k_3 \cdot 10^7$ | $-\frac{\lambda}{c} \ln D_0$ | $\frac{10^7}{S}$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| rot . . . . | 0,2477 | 7544 | — | — 5 | + 2 | 2087 | 5454 | 1561°C |
| grün . . . | 0,2544 | 7422 | — 50 | + 5 | 0 | 2047 | 5330 | 1603 |

konnte. Als Lichtschwächung dienten die Rauchgläser Nr. 2 und 3. Die folgende Zusammenstellung enthält in der früheren Bezeichnungsweise zunächst die Korrektionen für die Mittelwerte aller Beobachtungen und sodann eine Anzahl Einzelwerte für den Schmelzpunkt.

Tabelle 14. Einzelwerte
für die schwarze Temperatur $s$ des schmelzenden Platins.

| Datum | rot 0,6560 $\mu$ | grün 0,5450 $\mu$ |
|---|---|---|
| 19. 12. 1924 | 1565°C | — |
| 19. 12. 1924 | 1563 | — |
| 22. 12. 1924 | 1557 | — |
| 19. 1. 1925 | — | 1604°C |
| 19. 1. 1925 | — | 1604 |
| 19. 1. 1925 | — | 1604 |
| 26. 1. 1925 | 1560 | 1601 |
| 26. 1. 1925 | 1561 | 1604 |
| Mittel: | 1561 | 1603 |

Nach den früher (l. c. 1) angenommenen Beziehungen für die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur des Platinschmelzpunktes von der Wellenlänge

$$\frac{10^7}{S} = 5423 + 1000\,(\lambda - 0{,}622)$$

würde für die Messung im Rot 1560° C, für die Messung im Grün 1598° C zu erwarten sein. Im Rot besteht also Übereinstimmung innerhalb der Versuchsgenauigkeit. Der im Grün bestehende Unterschied von 6° ließe sich auf etwa 3° verringern, wenn man nicht den in Tabelle 10 bevorzugten Mittelwert für die Durchlässigkeit der Rauchgläser im Grün, sondern allein den mit dem Farbglaspyrometer gewonnenen Wert in die Rechnung einführt.

Weitere Temperaturmessungen wurden am positiven Krater des Kohlelichtbogens mit dem Farbglaspyrometer vorgenommen. Anode und Kathode bestanden aus 8 mm dicker Homogenkohle Marke *A* von Gebr. Siemens & Co. in Lichtenberg bei Berlin. Die Stromstärke betrug 15 bis 20 Amp. und wurde so bemessen, daß der Kraterrand dieselbe Temperatur besaß wie die Mitte des Kraters. Als Lichtschwächung, die sich der Größenordnung nach auf 1 : 100000 belief, diente die schon vorher genannte Methode des Magnesiaschirmes unter Verwendung von Blenden mit verschiedenem Durchmesser $2r$. Teilweise wurde außerdem noch das Rauchglas Nr. 2 in den Strahlengang

eingeschaltet. Die Vergrößerung $V$ des Bildes betrug stets 1,039 und der Abstand des Objekts von der Blende 290,1 mm.

Die folgende Zusammenstellung enthält (wie oben) die verschiedenen Korrektionen für die zu einer bestimmten Anordnung gehörigen Mittelwerte der Beobachtungen:

Tabelle 15.

Mittelwerte der schwarzen Temperatur des positiven Lichtbogenkraters der Steinkohle, beobachtet mit dem Farbglaspyrometer.

| Blendenradius $r$ mm | Rauchglas | Farbe | $f(\vartheta) \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $k_2 \cdot 10^7$ | $k_3 \cdot 10^7$ | $-10^7 \cdot \frac{\lambda_0}{c} \ln \Phi$ | $\frac{10^7}{S}$ | $s$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2,50 | — | rot | 7251 | — | + 12 | — | 4565 | 2698 | 3433 |
| 7,05 | 2 | rot | 7346 | — | + 6 | — 6 | 4647 | 2699 | 3432 |
| 2,50 | — | grün | 7513 | — 50 | + 22 | — | 4806 | 2679 | 3460 |
| 4,07 | 2 | grün | 7180 | — 50 | + 21 | — 3 | 4434 | 2714 | 3412 |

Im einzelnen wurden folgende schwarze Temperaturen des positiven Kraters in den beiden Farben ermittelt:

Tabelle 16.

Schwarze Temperatur des positiven Lichtbogenkraters.

| $\lambda = 0{,}6560$ $s$ | $\Delta s$ | $\lambda = 0{,}5450$ $s$ | $\Delta s$ |
|---|---|---|---|
| 3451° C | + 17 | 3464° C | + 39 |
| 3432 | — 2 | 3401 | — 24 |
| 3410 | — 24 | 3415 | — 10 |
| 3433 | — 1 | 3425 | 0 |
| 3446 | + 12 | 3432 | + 7 |
| 3433 | — 1 | 3425 | 0 |
| 3433 | — 1 | 3416 | — 9 |
| Mittel: 3434 | | 3425 | |

Die einzelnen Temperaturwerte der Tabelle 16 sind bereits Serienmittel aus je 18 Einstellungen des Pyrometers. In Anbetracht der Abweichungen zwischen den Einzelwerten und den Hauptmitteln ist die schwarze Temperatur des positiven Kraters für beide Farben als gleich, nämlich zu 3430° C anzunehmen. Zweifellos ist die Abhängigkeit der schwarzen Temperatur des positiven Kraters von der Wellenlänge nur sehr gering, so daß die Vermutung fast schwarzer Strahlung der Kohle naheliegt. Allerdings würde hiermit die Annahme, daß die Kratertemperatur 4200° abs. [1]) beträgt, nicht zu vereinigen sein.

[1]) Vgl. z. B. H. Kohn und M. Guckel, ZS. f. Phys. **27**, 306, 1924.

Indem wir den weißen Magnesiumoxydschirm durch einen Kohleschirm ersetzten, ließ sich leicht zeigen, daß die von uns verwendete Kohle bei Zimmertemperatur etwa 5 Proz. reflektiert. Reflexionsmessungen bei höherer Temperatur sind in Vorbereitung.

10. Ergebnis. Für ein Farbglaspyrometer wurde die effektive Wellenlänge eines Rot- und eines Grünfilters nach dem Integrationsverfahren ermittelt und in Abhängigkeit von der Farbtemperatur des Strahlers dargestellt. Ferner wurde nach einem ähnlichen Verfahren für ein Spektralpyrometer die effektive Wellenlänge in Abhängigkeit von der Spaltbreite und der Farbtemperatur des Strahlers berechnet. Mit beiden Pyrometern ist sodann nach voraufgegangener Eichung der Pyrometerlampen die Durchlässigkeit von vier Rauchgläsern gemessen worden. Im Anschluß hieran wurde untersucht, wie sich die Durchlässigkeit der Rauchgläser bei den Spektralbezirken der verwendeten Pyrometer mit der Farbtemperatur des Strahlers und bei Hintereinanderschaltung mehrerer Rauchgläser mit deren Anzahl ändert; ferner wurde berechnet, welchen Einfluß ein oder mehrere Rauchgläser auf die effektive Wellenlänge der Farbgläser besitzen. Für das Spektralpyrometer kommen die Einflüsse der Wellenlängenverschiebung bei den von uns verwendeten Spaltbreiten nirgends in Betracht. Es hat sich gezeigt, daß die Verschiebung auch bei dem Farbglaspyrometer fast überall so gering ist, daß ihr Einfluß innerhalb der Fehlergrenze der Helligkeitsmessungen liegt. Am größten ist der Einfluß bei der Durchlässigkeit der Rauchgläser, bei denen er für genaue Messungen berücksichtigt werden muß. In sehr hoher Temperatur verursacht allerdings die Wellenlängenverschiebung bei dem Farbglaspyrometer auch ohne Verwendung von Rauchgläsern eine Korrektion von vielen Graden, z. B. von 30° bei einer Temperatur von 3500° C; doch liegen auch diese Unterschiede bei unseren bisherigen Messungen innerhalb der sonstigen Meßgenauigkeit.

Mit dem Spektral- und dem Farbglaspyrometer wurden bei $\lambda = 0{,}6560\,\mu$ vergleichende Temperaturmessungen an einer Wolframbandlampe bis zu 2300° C ausgeführt, deren übereinstimmende Ergebnisse eine Gewähr dafür bieten, daß die effektiven Wellenlängen der verwendeten Farbgläser auf etwa $0{,}001\,\mu$ zuverlässig bestimmt sind und daß die Korrektionen für die Durchlässigkeit der Rauchgläser, auch wenn drei hintereinandergeschaltet sind, richtig berechnet sind. Ein entsprechender Schluß ist aus den Beobachtungen der schwarzen Tempe-

ratur des Platinschmelzpunktes zu ziehen, der bei $\lambda = 0{,}6560\,\mu$ mit dem Farbglaspyrometer zu $s = 1561^{0}\,C$ gefunden wurde, während aus unseren früheren Messungen mit dem Spektralpyrometer unter denselben Bedingungen $1560^{0}\,C$ folgte.

Damit sind für die Messung hoher Temperaturen feste Grundlagen gewonnen, und es besteht nach den bisher vorliegenden Messungen begründete Aussicht, daß Wolframbandlampen der verwendeten Art geeignet sind, bis zu $2300^{0}\,C$ ein sekundäres Normal für die Temperaturskale zu bilden, d. h. den schwarzen Körper zu ersetzen.

Von den Messungen der vorliegenden Arbeit sei noch hervorgehoben, daß die schwarze Temperatur des positiven Lichtbogenkraters der Kohle sowohl im roten als auch im grünen Licht zu $3430^{0}\,C$ gefunden wurde.

# Zum Aufbau der Bandenspektra.

Von **R. Mecke** in Bonn.

(Eingegangen am 9. Mai 1925.)

**An der Hand eines experimentellen Tatsachenmaterials von 16 genauer analysierten Bandenspektra wird gezeigt, daß zwischen der Oszillationsenergie der Kerne einerseits und ihrer Rotationsenergie andererseits enge Beziehungen bestehen, die auf einen inneren Zusammenhang hindeuten und eine Erweiterung des Molekülmodells verlangen. Diese Beziehungen machen es auch sehr wahrscheinlich, daß im Falle der Intensitätsanomalie bei den $N_2$- und $O_2$-Banden die Linien wechselnder Intensität zu einer Serie zusammenzufassen sind. Ferner wird gezeigt, daß für die mehr oder weniger vollständige Ausbildung eines Bandensystems nicht, wie korrespondenzmäßig zu erwarten wäre, die Stärke der anharmonischen Bindung maßgebend ist, sondern ein anderer Grund, wahrscheinlich die Wechselwirkung zwischen Oszillationsschwingung der Kerne und der Elektronenbewegung.**

Wie ich in einem zusammenfassenden Bericht[1]) über Bandenspektra kürzlich habe zeigen können, hat sich unsere Kenntnis des Serienaufbaus dieser Klasse von Spektra gerade in den letzten Jahren so sehr erweitert, daß wir heute bereits über ein ziemlich umfangreiches Zahlenmaterial verfügen: bei etwa 30 Bandensystemen konnten die Banden mit Sicherheit in ein Kantenschema eingeordnet werden und bei der Hälfte von diesen war auch eine genauere Analyse der Feinstruktur nebst Isolierung der Energieterme durch Aufstellung der Kombinationsbeziehungen möglich. Wir wollen nun dieses Tatsachenmaterial dazu benutzen, einige interessante Beziehungen zwischen den Serienkonstanten nachzuprüfen, deren Richtigkeit einerseits eine Serienanalyse erheblich vereinfachen dürfte, andererseits aber auch dazu bestimmt ist, unsere Kenntnis vom Aufbau eines Moleküls zu vertiefen. Da es sich dabei nur um die allen Molekülspektra gemeinsamen Eigenschaften handeln soll, wollen wir im folgenden die Feinstruktur der Banden unberücksichtigt lassen und damit modellmäßig auf das einfache Hantelmodell zurückgreifen, d. h. wir wollen nur die beiden Tatsachen berücksichtigen, daß infolge Änderung der Rotationsenergie $Bm^2$ nach $B'(m+1)^2$ und $B'(m-1)^2$ in jeder Bande mindestens zwei Zweige, der $P$- und der $R$-Zweig, auftreten und daß ferner infolge der verschiedenen Schwingungsenergien der Kerne die Banden sich in ein einheitliches Kantenschema einordnen lassen, das im ziemlich weitgehenden Maße der Serienformel $\nu = \nu_0 + n\nu_1(1 - nx_1) - n'\nu_2(1 - n'x_2)$ folgt.

1. Ich wende mich zunächst der Frage nach der Abschattierung der Banden zu, die uns dann zu der erwähnten Beziehung führen wird. Die

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **26**, 217—237, 1925.

modellmäßige Vorstellung des Hantelmoleküls sagt ja hier bekanntlich aus, daß eine Bande entweder nach Rot oder nach Violett abschattiert ist, je nachdem die Rotationsenergie $-Bm^2$ —, im wesentlichen also der reziproke Wert des Trägheitsmomentes, im Anfangszustand kleiner oder größer ist als im Endzustand. Bei einer nach Violett abschattierten Bande überwiegt also die Rotationsenergie des Anfangszustandes, bei einer nach Rot abschattierten jedoch die des Endzustandes. Die Oszillationsschwingungen können modellmäßig dabei ganz beliebige Größen annehmen.

Ein Blick auf die Tabelle 1 lehrt uns zunächst, daß die Spektra mit nach Violett oder nach Rot abschattierten Banden sich ungefähr die Wage halten, vielleicht, daß sich ein kleines Übergewicht der nach Rot abschattierten Banden bemerkbar macht, das auch Konen in Leuchten der Gase und Dämpfe erwähnt. Wenn damit die Übergangsmöglichkeit nach kleineren Trägheitsmomenten im allgemeinen auch etwas häufiger ist, so tritt doch immerhin keine ausgeprägte Bevorzugung ein. Vergleicht man jetzt weiter mit der Änderung der Rotationsenergie auch die Änderung der Oszillationsenergie, so wird ganz allgemein die Regel bestätigt gefunden, daß eine größere Rotationsenergie stets auch eine größere Schwingungsenergie der Kerne zur Folge hat: Oszillations- und Rotationsenergie laufen parallel miteinander, diejenige Elektronenkonfiguration im Molekül, die das kleinste Trägheitsmoment aufweist, hat stets die größte Oszillationsfrequenz der Kerne. Wir wollen daher diese interessante Regel noch quantitativ nach zwei Richtungen hin untersuchen, indem wir zunächst nur die relative Änderung dieser beiden Größen bei Übergang des Moleküls vom Anfang in den Endzustand betrachten, darüber hinaus dann aber auch das Verhältnis dieser beiden Energien in den verschiedenen Molekülen miteinander vergleichen. Über die Herkunft und die Zuverlässigkeit des uns hier zur Verfügung stehenden Zahlenmaterials sei kurz folgendes bemerkt:

Zum Vergleich können etwa 16 verschiedene Bandenspektra herangezogen werden. Am zuverlässigsten dürften die Werte bei den Cyan-, Stickstoff- und Kupferhydridbanden sein, denn bei diesen Spektra ist die Serienanalyse am fortgeschrittensten. Da bei einigen Spektra (CdH, AuH, OH, FH, BrH, CO) das in $n$ quadratische Glied ($n^2 \nu_0 x$) nicht immer bekannt ist, so ist durchweg die Schwingungsfrequenz $\nu_0(1 - x)$ angegeben worden. Bei der Kleinheit von $x$ bedingt dies keine große Verschiedenheit der Werte. Bei einigen Spektra liegt ferner der Anfangspunkt der $n$-Zählung ($O_2$, CO, $J_2$) noch nicht ganz fest, doch bedeutet auch dies keine weitere Unsicherheit. Die Zahlenangaben sind den in meinem Be-

Tabelle 1.

| | Träger | $\nu_0$ | $+ an$ | $- bn^2$ | $- a'n'$ | $+ b'n'^2$ | Absch. | Typus | Anzahl d. unters. Band. | Bemerkungen [1]) |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | Al | 20 646,0 (K) | 866,1 | 4,0 | 971,0 | 7,2 | R | — | — | 80 |
| 2 | AuH | 27 342,1 (N) | (1551,9) | | 2249,4 | 34,0 | R | I | 6 | 31 |
| 3 | BN | 23 650 (K) | 1250,3 | 11,5 | 1871,9 | 11,5 | R | — | — | 53, 82a |
| 4 | BN | 42 885 (K) | 1268,9 | 10,2 | | | R | — | — | 53, 82a |
| 5 | Be | 21 231,6 (K) | 1354 | 8,9 | 1465 | 12,7 | R | — | — | 36 |
| 6 | C | 19 360 (K) | 1772 | 22,0 | 1628 | 13,7 | V | III | (4) | 42 |
| 7 | C+ | 45 637,3 (N) | 1701,1 | 25,65 | 2199,1 | 15,47 | R | I | 18 | 55 |
| 8 | CN | 25 799,77 (N) | 2143,88 | 20,25 | 2055,64 | 13,75 | V | I | 10 | 63 |
| 9 | CN | 14 430 (K) | 1728,5 | 13,5 | 2056 | 13,3 | R | — | — | 43 |
| 10 | CO | 24 235,4 (N) | (2080,8) | | 1487,05 | 14,85 | V | ? | 4 | 47, 50 |
| 11 | CO | 22 154,6 (N) | | | | | | | | |
| 12 | CH | 23 163,3 (N) | — | — | — | — | V | II | 1 | 47—49, 62, 70 |
| 13 | CH | 25 715 (N) | — | — | — | — | R | II | 1 | |
| 14 | CdH | 22 277,6 (N) | (1001) | | — | — | V | I | 2 | 47, 49, 51, 60, 63 |
| 15 | CuH | 23 311,15 (N) | 1658,81 | 44,71 | 1903,48 | 37,18 | R | I | 7 | 28, 7 |
| 16 | He | 21 506,3 (K) | — | — | (Rydberg-Formel) | | R | I | 10 | 27, 16, 86, 61 |
| 17 | He | 19 475,2 (K) | — | — | | | R | I | | |
| 18 | HgH | 24 933,9 (N) | 2036,1 | 98,3 | 1323 | 119 | V | I | 4 | 47—49, 60, 63 |
| 19 | J | 16 462,7 (K) | 126,5 | 0,852 | 218,43 | 0,571 | R | ? | (5) | 69, 71, 113 |
| 20 | MgH | 19 333,9 (N) | — | — | — | — | V | II | (2) | 42 |
| 21 | N (2.) | 29 663 (K) | $f(n)$ | | 1718,4 | 14,5 | V | III | 9 | 66, 70, 73, 52 |
| 22 | N (4.) | 44 214 (K) | — | — | 1718,4 | 14,5 | V | — | — | 43 |
| 23 | N+ | 25 546,6 (K) | 2397,7 | 26,2 | 2187,1 | 16,1 | V | I | 7 | 24 |
| 24 | O (R.) | 33 518,42 (N) | — | — | 1316,31 | 11,49 | R | I | 7 | 100 |
| 25 | O (At.) | 13 117,6 (N) | 1418,86 | 14,05 | — | — | R | I | 4 | 42 |
| 26 | O | 50 046 (K) | 696 | 15 | (1555) | | R | — | — | 9, 22 |
| 27 | O | 36 466 (K) | 884,0 | 13,7 | 1827,1 | 16,6 | R | — | — | 56 |
| 28 | OH | 32 422,7 (N) | 3085,1 | 97,4 | (3569,8) | | R | II | 4 | 42, 109 |
| 29 | SiN | 24 786 (N) | 268,6 | 4,55 | 1338,5 | 12,1 | V? | ? | ? | 83 |
| 30 | SiO | 42 643 (K) | 844,5 | 5,8 | 1236,0 | 6,04 | R | — | — | 54 |
| 31 | ZnH | 23 263,6 (N) | — | — | — | — | V | I | 2 | 47—49, 60, 63 |

[1]) Siehe Literaturverzeichnis: Phys. ZS. **26**, 236, 1925.

richt mitgeteilten Arbeiten entnommen, nachzutragen wären hier nur die Angaben für die Rotationsenergie beim $C_2^+$, die einer kurzen Mitteilung von Blackburne[1]) entnommen sind, und die entsprechenden Werte für die OH-Bande, die der Arbeit von G. H. Dieke[2]) über die Kombinationsbeziehungen in dieser Bande entstammen, ferner die Untersuchung von Bengtsson[3]) über die Goldhydridbanden. Während man nun die Oszillationsenergien sofort aus den Schwingungsdifferenzen $\Delta \nu = \nu_0(1-x)$ der Bande $n, n' = 0,0$ mit den beiden im Kantenschema nächstfolgenden erhalten kann, läßt sich die Rotationsenergie aus den Kombinationsbeziehungen erschließen. Diese Beziehungen [$R(m) - P(m)$ und $R(m+1) - P(m-1)$] liefern ja zunächst die Größen:

$$\Delta F(m) = F(m+1) - F(m-1) = 4 B_1 m,$$
$$\Delta f(m) = f(m+1) - f(m-1) = 4 B_2 m,$$

die zweiten Differenzen:

$$\Delta_2 F(m) = \Delta F(m) - \Delta F(m-1) = 4 B_1,$$
$$\Delta_2 f(m) = \Delta f(m) - \Delta f(m-1) = 4 B_2,$$

somit den entsprechenden Rotationsanteil. Diese Zahlenwerte sind in den folgenden Tabellen mitgeteilt.

Wir betrachten zuerst die relative Änderung beider Serienkonstanten beim Übergang des Leuchtelektrons vom Anfang- in den Endzustand. Zehn verschiedene Spektra stehen hier zur Verfügung, wo die Serienanalyse uns beide Anteile geliefert hat (Tabelle 2).

Während die ersten Zahlenreihen keine bemerkenswerte Regelmäßigkeit aufweisen, ändert sich das Bild sofort, wenn wir zu den (reziproken) Werten der relativen Änderung übergehen. Wir sehen hier ein quantitativ fast übereinstimmendes Parallellaufen der beiden Zahlenreihen. Damit sagt die Beziehung aber aus, daß beim Übergang des emittierenden Elektrons von einer seiner Bahnen in eine andere die Oszillationsfrequenz sich nach Größe und Vorzeichen umgekehrt proportional mit dem Trägheitsmoment, d. h. mit dem Quadrat des Kernabstandes ändert, vielleicht mit einem kleinen Anzeichen dafür, daß diese Änderung bei der Kernschwingung noch etwas stärker auftritt (etwa mit der Potenz 1,2 bis 1,3). Die letzte Spalte der Tabelle hat nun eine bekannte, anschauliche Bedeutung, um deren Willen auch die reziproken Werte der Änderung gewählt worden sind. Sie gibt nämlich jedesmal diejenige Bandenlinie an, gerechnet von der Nullinie aus,

[1]) C. M. Blackburne, Proc. Nat. of Sc. **11**, 28, 1925.
[2]) G. H. Dieke, Kon. Akad. van Wetenschappen Amst. **34**, 100, 1925.
[3]) E. Bengtsson, Ark. f. Mat., Astron, och. Fys. **18**, Nr. 27, 1924.

Tabelle 2.

| | $\Delta\nu_1$ | $\Delta\nu_2$ | $4B_1$ | $4B_2$ | $\frac{\Delta\nu_1}{\Delta\nu_1-\Delta\nu_2}$ | $\frac{B_1}{B_1-B_2}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CN . . . . | 2124 | 2042 | 7,84 | 7,57 | + 26,0 | + 29,0 |
| $C_2$ . . . . | 1750 | 1614 | 6,92 | 6,46 | + 12,9 | + 15,0 |
| $N_2^+$ . . . . | 2371 | 2171 | 8,29 | 7,62 | + 11,8 | + 12,3 |
| $N_2$ . . . . | 1995 | 1704 | 7,06 | 6,17 | + 6,9 | + 7,9 |
| CuH . . . . | 1614 | 1866 | 26,99 | 31,27 | — 6,4 | — 6,3 |
| OH . . . . | 2988 | 3570 | 67,5 | 79,5 | — 5,1 | — 5,6 |
| $C_2^+$ . . . . | 1675 | 2184 | 6,86 | 8,16 | — 3,3 | — 5,3 |
| CO . . . . | 2081 | 1472 | 7,77 | 6,1 | + 3,4 | + 4,8 |
| AuH . . . . | 1552 | 2215 | 22,4 | 27,7 | — 2,3 | — 4,2 |
| HgH . . . . | 1938 | 1203 | 26,3 | 21,5 | + 2,6 | + 5,5 |
| J . . . . . | 126 | 218 | | | — 1,4 | (— 2 ) |

Tabelle 3.

| Träger | $\Delta\nu = \nu_0(1-x)$ | $\Delta_2 F(m)$ / $\Delta_2 f(m)$ | $U = \frac{\Delta\nu}{\Delta_2 F}$ | | $\frac{1}{u}$ | $\frac{U}{\sqrt{u}}$ | $\frac{U}{\mu}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $N_2$ . . . . . | 1995 | 7,06 | 282 | | | | |
| | 1704 | 6,17 | 276 | 282 | 0,143 | 106,5 | 40,4 |
| $N_2^+$ . . . . . | 2371 | 8,29 | 286 | | | | |
| | 2171 | 7,62 | 285 | | | | |
| $C_2$ . . . . . | 1750 | 6,92 | 253 | | | | |
| | 1614 | 6,46 | 250 | 253 | 0,166 | 103,2 | 42,1 |
| $C_2^+$ . . . . . | 1675 | 6,86 | 244 | | | | |
| | 2184 | 8,16 | 267 | | | | |
| CN . . . . | 2124 | 7,84 | 271 | 270 | 0,155 | 106,1 | 41,8 |
| | 2042 | 7,57 | 270 | | | | |
| CO . . . . | 2081 | 7,77 | 268 | 254 | 0,146 | 97,0 | 37,1 |
| | 1472 | 6,1 | 240 | | | | |
| $O_2$ (A) . . . | 1405 | 5,61 | 250 | 254 | 0,125 | 89,7 | 31,8 |
| $O_2$ (R) . . . | 1305 | 5,06 | 258 | | | | |

Tabelle 4.

| Träger | $\Delta\nu = \nu_0(1-x)$ | $\Delta_2 F(m)$ / $\Delta_2 f(m)$ | $U = \frac{\Delta\nu}{\Delta_2 F}$ | $\frac{1}{\mu}$ | $\frac{U}{\mu}$ | $\frac{U}{\sqrt{u}}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| CuH . . . . | 1614 | 26,99 | 59,8 | 1,015 | 60,7 | 60,2 |
| | 1866 | 31,27 | 59,7 | — | 60,6 | 60,1 |
| AuH . . . . | 1552 | 22,4 | 69,5 | 1,005 | 69,2 | 69,4 |
| | 2215 | 27,7 | 79,5 | — | 79,1 | 79,3 |
| CdH . . . . | 1001 | 24,1 | 41,5 | 1,009 | 41,9 | 41,7 |
| HgH. . . . | 1938 | 26,3 | 74 | 1,005 | 74 | 74 |
| | 1203 | 21,5 | 56 | — | 56 | 56 |
| OH . . . . | 2988 | 67,5 | 44,4 | 1,062 | 47,2 | 45,8 |
| | 3570 | 79,5 | 44,9 | — | 47,7 | 46,3 |
| FH . . . . | 3942 | 83,4 | 47 | 1,052 | 49 | 48 |
| ClH . . . . | 2876 | 42,6 | 67 | 1,028 | 69 | 68 |
| BrH . . . . | 2551 | 34,0 | 75 | 1,012 | 76 | 75 |

bei der die Linienserie in der betreffenden Bande umklappt und dadurch eine Kante bildet. Es folgt dies sofort aus der theoretischen Deutung der Serienformel $\nu = \nu_0 \pm 2B_1 m + Cm^2$ mit $C = B_1 - B_2$. Die praktische Nutzanwendung der Regel ist also die folgende: Ist das Schwingungsgesetz des Bandensystems bekannt, so kann daraus sofort auf die ungefähre Lage der Nullinie in den Banden geschlossen werden. Ein bestätigendes Beispiel liefert das Jodspektrum: Das uns bekannte Kantenschema führt hier auf den Wert $m_K = 1{,}4$, an eine Auflösung der Banden in der Nähe der Kanten und an eine Serienanalyse ist aber mit den heutigen Hilfsmitteln nicht zu denken. Doch ein Vergleich des Resonanzspektrums mit der entsprechenden Serie im Absorptionsspektrum führte mich seinerzeit[1]) zu dem Schlusse, daß die Nullinie bereits die zweite Linie von der Kante sein muß in Übereinstimmung mit der obigen Regel. Ist nun noch das quadratische Glied $C$ der Serienformel bekannt — eine Methode läßt sich hier angeben, dieses auch ohne Serieneinordnung zu bestimmen —, so kann man jetzt wenigstens angenähert auch bei nicht aufgelösten Banden die Größe des Trägheitsmomentes bestimmen. Ich brauche wohl kaum noch zu erwähnen, daß umgekehrt, wenn die Bandenanalyse uns bisher nur einen Schwingungsterm geliefert hat, auch die Größenordnung des anderen Termes angegeben werden kann (Cd H: $\nu_2 \sim 850$, $O_2$(At) $\nu_1 \sim 1450$).

2. Wollen wir jetzt das Verhältnis der Schwingungsfrequenz zur Rotationsfrequenz bei Bandenspektra miteinander vergleichen, die zwar verschiedene, aber immerhin noch ähnlich gebaute Moleküle als Träger haben, so stehen uns zunächst die vier recht gut analysierten Spektra der im periodischen System aufeinander folgenden Moleküle $C_2^+$, $C_2$, $N_2^+$, $N_2$ nebst ihrem Verbindungsspektrum CN zur Verfügung. Da zeigt sich nun die bemerkenswerte Tatsache bestätigt, daß nicht nur bei den einzelnen Elektronenübergängen, sondern sogar auch bei vollkommener Entfernung des Elektrons, d. h. bei Ionisierung des Moleküls, Schwingungs- und Rotationsenergie sich im gleichen Maße ändert, darüber hinaus sind sogar die Werte auch bei allen fünf Spektra untereinander fast gleich, besonders wenn man sie durch Division mit der Wurzel aus der resultierenden Masse $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$ reduziert, die dann die Beziehung der Schwingungsfrequenz zum Quadrat des Kernabstandes angibt. Ich komme weiter unten noch darauf zurück und möchte hier zunächst darauf aufmerksam machen, daß

[1]) R. Mecke, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

die so ausgeprägte Konstanz des Verhältnisses $\frac{\Delta \nu}{4B}$ jetzt eine wichtige Entscheidung über die Art der Serienzusammenfassung zuläßt.

Bekanntlich zeigen die positiven und negativen Stickstoffbanden, ferner die positiven Kohlebanden eine Intensitätsanomalie in der Serienfolge, indem hier ein regelmäßiger Intensitätswechsel von starken und schwachen Linien auftritt, sonst aber alle Anzeichen gegen die Annahme sprechen, daß es sich etwa nur um die bloße Ineinanderschiebung zweier Serien handelt. Bei den negativen Kohlebanden scheint nun eine derartige Intensitätsanomalie nicht aufzutreten, da aber nach den Angaben des Verfassers es sich bei diesem Spektrum um einfache Serien handelt und auch gerade bei der einfachen Triplettkomponente in den positiven Stickstoffbanden ein derartiger Intensitätswechsel sich nicht bemerkbar macht, so bleibt bei den negativen Kohlebanden die Frage des Vorhandenseins einer anomalen Serienstruktur unentschieden, die Intensitätsanomalie tritt aber sicher nicht auf bei den Cyanbanden. Ich hatte nun bereits früher an anderer Stelle[1]) eingehend die Gründe dargelegt, die mich zu der Auffassung führten, bei sämtlichen Spektra, einerlei ob eine Intensitätsanomalie vorhanden ist oder nicht, eine einheitliche Serieneinordnung und damit einheitliche Struktur der Banden anzunehmen. Ich möchte hier jetzt ein weiteres Argument für meine Auffassung angeben. Man erhält nämlich bei allen fünf Spektra nur dann die schöne Übereinstimmung von $U = \frac{\Delta \nu}{4B}$, die, wie wir sehen werden, durch zehn weitere Bandenspektra bekräftigt werden kann, wenn man unabhängig von einer Intensitätsanomalie die durchgehende Serienzusammenfassung der Linien wählt. Im anderen Falle der Zweiteilung der Serien würde bei den Stickstoffbanden und positiven Kohlebanden der Wert nur ein Viertel des angegebenen sein, in der Größenordnung also plötzlich vollkommen herausfallen. Zur weiteren Prüfung der Frage ziehen wir jetzt auch noch Banden des Sauerstoffs heran. Zunächst steht uns hier sein Verbindungsspektrum mit dem Kohlenstoff, das Kohlenoxydspektrum, zur Verfügung mit allerdings nur teilweiser, aber immerhin ausreichender Serienanalyse. Es liefert uns einen Wert für $U$ von 254, fast nahezu in vollkommener Übereinstimmung mit den Werten beim Kohlenstoff. Wir erwarten also auch einen ähnlichen Wert bei den reinen Sauerstoffbanden. Zur Nachprüfung kommen zwei „positive" Spektra in Frage: die atmosphärischen Sauerstoffabsorptionsbanden und

[1]) R. Mecke, Phys. ZS. **25**, 507, 1924; ZS. f. Phys. **31**, 709, 1925.

die von C. Runge untersuchten ultravioletten Emissionsbanden, während die negativen Sauerstoffbanden im Gelbroten bisher noch nicht analysiert worden sind. Beide Spektren zeigen eine den negativen Stickstoffbanden analoge Struktur, man braucht nur anzunehmen, daß die schwachen Komponenten nicht beobachtet, wenigstens aber bei der Serienanalyse nicht berücksichtigt worden sind, d. h. sämtliche Banden weisen die typischen „viertel" Quantenzahlen und die „halben" Quantensprünge auf. Bei den Absorptionsbanden wissen wir ferner auch, daß sich in der Tat zwischen den starken Dubletts noch schwache Dubletts einschachteln, bei den Emissionsbanden wurden bisher hierüber keine Angaben gemacht. Die Banden besitzen also sämtlich die bekannte Intensitätsanomalie. Auch die Kombinationsbeziehungen und die Kernschwingungen sind bekannt. Sie liefern uns aber nur wieder bei der Annahme, daß bei der Analyse jede zweite Linie wegen zu geringer Intensität übersprungen worden ist, einen mit dem von $C$ und $CO_2$ fast identischen Wert 254. Mag nun auch die Ursache des Zusammenhanges zwischen Oszillations- und Rotationsfrequenz modellmäßig noch nicht ersichtlich sein, so glaube ich immerhin doch in der guten Übereinstimmung der $U$-Werte bei 16 Bandenspektra mit 26 verschiedenen Termen eine weitere Stütze für meine Auffassung der Serien zu erblicken. Erwähnt sei noch, daß dieser Schluß sich aus der Tabelle 2 selbstverständlich noch nicht ziehen ließ, da die relative Änderung von $B$ in beiden Fällen ja die gleiche bleibt.

Wir wollen nun dieselben Überlegungen auch auf die Hydridspektra anwenden, wo eine Intensitätsanomalie nicht in Betracht kommt. Die Werte (Tabelle 4) streuen hier zwar etwas stärker, was bei der Verschiedenheit der vorliegenden Elemente eigentlich auch zu erwarten ist, sie erreichen aber doch alle etwa nur ein Viertel der obigen Werte. Doch ist bei der Beurteilung dieser Tatsache zu berücksichtigen, daß in beiden Energieanteilen die Kernmasse vorkommt, und zwar ist die Oszillationsfrequenz der Wurzel aus der resultierenden Masse $1/\sqrt{\mu}$, die Rotationsfrequenz jedoch dieser selbst umgekehrt proportional. Um die Werte also auf gleiche Masse zu reduzieren, muß man sie noch durch die Wurzel aus der resultierenden Masse dividieren. In der Tat nähern sich dann die Werte der beiden Tabellen beträchtlich, ohne allerdings vollkommen gleich zu werden. Die Konstanz dieser Größe bedeutet nun aber, daß die potentielle Energie der Kerne in ihrer Gleichgewichtslage in der Hauptsache dem Quadrat ihres Abstandes umgekehrt proportional ist. Die Tatsache also, daß bei den Hydridverbindungen diese Werte immer noch etwas kleiner sind als in der anderen Tabelle, zeigt an, daß die Bindungsart mit dem Wasserstoffatom

(abgesehen vom Kernabstand) weniger stark ist als die zwischen zwei gleichen Atomen. Umgekehrt ist es vielleicht nicht ganz überflüssig, darauf hinzuweisen, daß man in Tabelle 3 zu kleine Werte erhält, wenn man mit $1/\mu$ dividiert. Dies würde dann theoretisch bedeuten, daß in der Schwingungsenergie $nh\nu(1 - nx)$ die Kernmasse nur zum Teil enthalten ist, die Schwingung also in erster Linie nicht auf eine Kernbewegung, sondern vielmehr auf eine Elektronenbewegung zurückzuführen ist. Eine endgültige Entscheidung kann hier vorläufig noch nicht getroffen werden, sie wird vielleicht möglich bei Trägern mit hohem Molekulargewicht. Aber beim Jod, dessen Spektrum allein hier in Betracht kommt, ist die Extrapolation auf das hierfür erforderliche Trägheitsmoment noch zu unsicher, um derartige Schlüsse ziehen zu können. Die unter Zugrundelegung der Tabelle 2 berechneten Werte würden mehr für die (angenäherte) Konstanz von $U/\mu$ als für $U/\sqrt{\mu}$ sprechen. Auch der endgültige Nachweis eines Isotopieeffektes im Schwingungssystem würde die Frage entscheiden können.

3. Noch eine weitere Frage sei hier angeschnitten, die auch darauf hinauszielt, den Anteil der Elektronenbewegung im Energieausdruck klarzustellen, nämlich die Frage nach der Ursache des so außerordentlich verschiedenartigen äußeren Aussehen der Bandenspektra, obwohl alle doch einem gleichen Schwingungsgesetz unterworfen sind. Kennen wir doch Bandenspektra, die nur aus einigen wenigen charakteristischen Banden bestehen, und wieder solche, die sich aus mehreren hundert Kanten zusammensetzen und so den Eindruck eines unentwirrbaren Spektrums machen. Um hier einen besseren Allgemeinüberblick zu erzielen, will ich zunächst rein heuristisch die verschiedenen Bandenspektra ihrem äußeren Ansehen nach in drei Klassen einteilen. Da haben wir zunächst die Bandensysteme der sogenannten Hydridverbindungen (Molekül A—H), von denen eine beträchtliche Anzahl bekannt geworden sind. Neben guter Auflösung der Banden — eine Folge des kleinen Trägheitsmomentes — zeichnen sie sich sämtlich durch einen äußerst steilen Intensitätsabfall in den einzelnen Bandengruppen aus. Es ist schon schwierig, in jeder Gruppe mehr als zwei Banden festzustellen, und auch die Anzahl der einzelnen Bandengruppen[1]) ist stark begrenzt, ein Grund, weswegen gerade bei den Hydridbanden die Aufstellung des Kantenschemas nicht leicht ist und eigentlich nur bis jetzt beim Cu H-Spektrum mit befriedigender Vollständigkeit vorliegt.

[1]) Der Extremfall, wo das Bandensystem auf eine einzige Bande ($n, n' = 0,0$) zusammenschrumpft, scheint beim CaH tatsächlich vorzuliegen (vgl. R. Mulliken, Phys. Rev. **25**, 509, 1925.

Die zweite Klasse der Bandenspektra umfaßt diejenigen Spektra, die sich durch das markante Hervortreten der Bandengruppen auszeichnen. Hier treten in der Regel etwa 20 bis 30 Banden auf, die eine Einordnung in ein Kantenschema um so mehr erleichtern, als ja die einzelnen Bandengruppen durch eine konstante Differenz der Oszillationsquantenzahl $n - n' = const$ gekennzeichnet sind und ferner auch noch die Bande $n, n' = 0{,}0$ die größte Intensität besitzt. Wir finden hier die meisten Verbindungsspektra (Molekül A—B), wenn auch in den Übergangstypen zur dritten Klasse Moleküle der Form A—A vorkommen. Dann macht sich aber auch schon eine andere Intensitätsverteilung der Banden bemerkbar, gleichzeitig schieben sich die einzelnen Bandengruppen ineinander (zweite positive Stickstoffgruppe) und die Kantenzahl steigt erheblich. In einem kontinuierlichen Übergang kommen wir so zu der dritten Klasse, den Vielkantenspektra, wo der Gruppencharakter vollkommen verwischt ist. Deshalb setzt auch die Einordnung eines derartigen Spektrums in ein Kantenschema eine weitgehende und genaue Ausmessung der Kanten voraus, da in der Regel als einziges Kriterium für die Richtigkeit der Einordnung nur das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen herangezogen werden kann. Als Beispiel eines derartigen Spektrums nenne ich das Jodspektrum, doch sind gerade diese Art der Spektra recht zahlreich vertreten, und ich möchte nur an die komplizierten, noch nicht analysierten Spektra der Alkalien, Erdalkalien, des Phosphors, Schwefels, Bleies u. a. erinnern. Es dürfte wohl kein Zufall sein, daß hier fast ausschließlich Molekülspektra der Form A—A vertreten sind. Die komplizierten Spektra mehratomiger Moleküle (ich verweise auf die Benzolderivate und die Halogenverbindungen der Erdalkalien) lasse ich als besondere Klasse außer Betracht. Ohne allzu scharfe Trennungsstriche zwischen den einzelnen Klassen ziehen zu wollen, können wir diese Klassifizierung der Spektra also auch durch die Träger der Spektra rechtfertigen: Klasse 1: Hydridspektra (Molekül A–H), Klasse 2: Verbindungsspektra (Molekül A–B), Klasse 3: Molekülspektra (Molekül A—A). Fragen wir nun nach dem tieferen Grund dieser Klassifizierung, die, wie wir gesehen haben, sich im wesentlichen nur durch einen graduellen Unterschied in der Intensitätsverteilung auszeichnet, so könnte man zunächst meinen, daß die absolute Größe der Schwingungsenergie $h\nu(1 - x)$ ein Maß für die mehr oder weniger leichtere Anregung eines Spektrums bedeutet. Wenn die Größe der Schwingungsenergie hier sicherlich auch mitbestimmend ist (die Vielkantenspektra haben fast ausschließlich kleine Schwingungsfrequenzen), so kann sie doch nicht allein ausschlaggebend sein. Wir finden vielmehr die Regel bestätigt,

daß ein Spektrum um so leichter anregbar ist, d. h. das Kantenschema um so vollständiger ausgebildet ist, je mehr sich die Kernschwingung der rein harmonischen Schwingung nähert. Ein Maß für die Stärke der anharmonischen Bindung stellt ja bekanntlich die Größe $x$ in der Kantenformel dar. Sie ist Null bei vollkommen harmonischer Schwingung und wird um so größer, je stärker Oberschwingungen in der Fourierdarstellung der Schwingung auftreten. Bei den stark unsymmetrischen Hydridmolekülen finden wir so auch die größten Werte von $x$ vertreten (Hg H : $x \sim 0{,}1$, Cu H : $x = 0{,}027$, $x = 0{,}019$, O H : $x = 0{,}032$), gleichzeitig aber auch die am wenigsten ausgebildeten Bandensysteme. Bei den Verbindungsspektren bewegen sich die Werte von $x$ etwa zwischen 0,01 bis 0,007, während wir die kleinsten Werte bei den symmetrisch gebauten Molekülen antreffen (J : $x = 0{,}0026$, Al : $x = 0{,}0046$), beides Spektra, wo bisher auch die meisten Kanten gemessen worden sind (130 bzw. 71). Die theoretische Seite des Problems möchte ich hier nur ganz kurz streifen. Entwickelt [1]) man nämlich rein klassisch die Schwingung in eine Fourierreihe, so werden bei stark anharmonischer Schwingung die Oberschwingungen besonders große Amplitude besitzen. Korrespondenzmäßig entsprechen nun den einzelnen Oberschwingungen die verschiedenen Bandengruppen $n\,n' = const$ eines Bandensystems. Man sollte also erwarten, daß bei stark anharmonischer Bindung die Bandengruppen besonders gut und zahlreich ausgeprägt sind. Das Umgekehrte findet aber gerade statt.

Wir müssen uns also nach einer anderen Ursache für die beobachtete Intensitätsverteilung umsehen und finden sie vielleicht in der Wechselwirkung zwischen Kernschwingung und Elektronenbewegung, die nach den Überlegungen von Lenz [2]) sicherlich eine große mitentscheidende Rolle spielen. Je größer diese Wechselwirkung ist, je mehr Energie sie also beansprucht, um so leichter wird das Auftreten der Oberschwingungen, die Ausbildung des Kantenschemas gefördert. Setzen wir also, solange uns noch eine andere Möglichkeit fehlt, die Größe dieser Wechselwirkung abzuschätzen, die Stärke der Anharmonie als Maß hierfür ein, so müssen wir mit Lenz schließen, daß gerade bei den Hydridspektra mit ihrem leichten Wasserstoffatom im Molekülverband der Einfluß der Kernschwingung auf die Elektronenbewegung gering ist [Fall $a : \lambda < \omega_k$] [2]). Bei den anderen Verbindungsspektra ist die gegenseitige Beeinflussung schon größer, in den Übergangsstadien zur dritten Bandenklasse (positive Stickstoffgruppe) bereits schon beträchtlich geworden (Fall $b : \lambda > \omega_k$).

[1]) Siehe R. H. Weber u. R. Gans, Repert. d. Phys. **1** (1), 201, 1915.
[2]) W. Lenz, ZS. f. Phys. **25**, 299, 1924.

und schließlich bei den symmetrisch gebauten Molekülspektra mit ihren meistens schweren Kernmassen sogar ganz bedeutend (Fall $c:\lambda \gg \omega_k$), so daß hier die typische Intensitätsverteilung der Vielkantenspektra möglich wird. Eine weitere, mehr quantitative Verfolgung dieser Intensitätsprobleme dürfte wohl von Interesse sein.

Bei der Erörterung all dieser Fragen haben wir stets stillschweigend den Träger des Bandenspektrums als bekannt vorausgesetzt. Aber gerade hier fehlen in der Bandenspektroskopie noch die experimentellen und auch theoretischen Unterlagen, die den Träger eines Spektrums mit Sicherheit bestimmen lassen. Deshalb dürften die vorliegenden Ausführungen auch zur weiteren Klärung dieser wichtigen Frage beitragen und damit die Wahrscheinlichkeit, einem Bandenspektrum das richtige Molekül zugeordnet zu haben, steigern. Insbesondere gilt dieses für die Hydridspektra, wo immerhin noch die Möglichkeit besteht, daß es sich hier doch um Metallbanden handelt und der Wasserstoff nur eine sekundäre Rolle spielt. Daß diese Spektra eine besondere Stelle einnehmen, ist offensichtlich, und ich möchte deshalb zum Schlusse noch die Gründe zusammenfassen, die alle für eine Verbindung der Form Me—H sprechen: Soweit sich die experimentellen Ergebnisse überblicken lassen, ist in sämtlichen Fällen für das Erscheinen des Spektrums die Anwesenheit von Wasserstoff unbedingt erforderlich. Ferner sprechen für eine Wasserstoffverbindung das kleine Trägheitsmoment (d. h. gute Auflösung der Banden), gleichzeitig verbunden mit einer stark anharmonischen Bindung, aber schwachen Ausbildung des Bandensystems, die auf eine große Unsymmetrie des Moleküls schließen läßt, dann ferner die Kleinheit des Isotopieeffekts, der bei den Kupferbanden eben noch nachweisbar, bei den Zn-, Cd- und Hg-Banden schon in die Auflösungsgrenze der Linien fällt, schließlich auch noch die Kleinheit der Werte $U$ (Tabelle 3), die durch ihre Übereinstimmung mit den entsprechenden Werten bei den Halogenwasserstoffbanden eine Verbindung Me—H wahrscheinlich machen.

Es ist hier nicht der Platz, noch ist es die Absicht dieser Ausführungen aus den mitgeteilten Beziehungen nun auch Schlüsse auf das sicherlich zu modifizierende Molekülmodell zu ziehen.

Bonn a. Rh., Physikalisches Institut der Universität, April 1925.

# Diamagnetismus und Ionengröße.

Von **Georg Joos** in Jena.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 9. Mai 1925.)

**Mit Hilfe der neuen Messungen an Edelgasen, die von A. P. Wills und L. G. Hector ausgeführt wurden, werden die Ionenäquivalente des Diamagnetismus neu berechnet. Für den Diamagnetismus der paramagnetischen Ionen werden Interpolationsformeln vorgeschlagen. Die aus dem Diamagnetismus berechneten Dimensionen der *L*- und *M*-Schale stimmen gut mit den aus den Kristallgittern gefundenen überein.**

1. **Ionenäquivalente des Diamagnetismus.** In einer in dieser Zeitschrift[1]) erschienenen Notiz hatte Verfasser den Versuch gemacht, aus dem Diamagnetismus wässeriger Salzlösungen die Einzelwerte der Ionen zu berechnen. Das hierbei benutzte Verfahren war noch ziemlich roh und lieferte nur eine untere Grenze für den Unterschied Anion—Kation. Es war nämlich angenommen worden, daß die Ionen gleichen Baues, also z. B. $Cl^-$ und $K^+$, ähnliche Systeme darstellen, deren Lineardimensionen sich umgekehrt wie die Kernladungen verhalten. Für die äußeren Bahnschleifen ist dieses Verhältnis indes wesentlich größer, da in diesen die Elektronen unter dem Einfluß kleinerer Kernladungen stehen, die sich beim einwertigen Anion und einwertigen Kation um zwei Einheiten unterscheiden. Während die älteren Messungen des Diamagnetismus der Edelgase ganz außerhalb der aus Modellvorstellungen und aus den Zahlen für die Ionen zu erwartenden Werte fallen, passen die von Wills und Hector[2]) neuerdings veröffentlichten Werte für den Diamagnetismus von He, Ne und Ar vorzüglich zu den Ionenwerten. Da die angewandte Methode gegenüber den bisherigen viele Verbesserungen aufweist, verdienen diese Zahlen, auch wenn man von jeder Theorie absieht, Vertrauen. Man kann sie nun dazu benutzen, um für den Unterschied Anion—Kation eine obere Grenze festzulegen. Als Ausgangspunkt für die Zerlegung wählen wir den von Königsberger[3]) für wässerige KCl-Lösung gefundenen Wert von

$$\chi_{KCl} = 34 \cdot 10^{-6}\ ^4).$$

[1]) ZS. f. Phys. **19**, 347, 1923.

[2]) Phys. Rev. **23**, 209, 1924.

[3]) Vgl. Landolt-Börnstein, 5. Aufl., S. 1198.

[4]) Der frühere Wert von $35 \cdot 10^{-6}$ bezieht sich auf festes NaCl und war versehentlich gewählt worden. Der Unterschied liegt übrigens innerhalb der Meßgenauigkeit.

Die obere Grenze für den Unterschied $K^+ — Cl^-$ erhält man aus folgender, von K. Fajans[1]) stammenden Überlegung: Da der Übergang vom Halogenion zum Edelgas eine relativ größere Änderung der Kernladung bedeutet als der Übergang vom Edelgas zum Alkaliion, so gilt für den Diamagnetismus wie für alle nur von der Kernladung abhängigen Eigenschaften die Ungleichung

$$\frac{\chi_{Cl^-}}{\chi_{Ar}} \geqq \frac{\chi_{Ar}}{\chi_{K^+}};$$

hieraus und aus dem Wills-Hectorschen Wert

$$\chi_{Ar} = 16{,}8 \cdot 10^{-6}$$

folgt als obere Grenze für $Cl^-$ $19{,}6 \cdot 10^{-6}$, und damit für $K^-$ $14{,}4 \cdot 10^{-6}$. Die alte Aufteilung nach dem Quadrat der Kernladungszahlen (also im Verhältnis $19^2 : 17^2$) ergibt 19 und 15. Die beiden Grenzen liegen also nahe beieinander. Da die alte Aufteilung sicher zu kleine Werte für den Unterschied liefert, wählen wir 19,5 und 14,5 als Grundlage der ganzen Zerlegung und erhalten damit, wenn wir uns auf die wässerigen Lösungen und bei diesen auf die in sich gut stimmenden Messungen von Königsberger beschränken, die in nachstehender Tabelle enthaltenen verbesserten Ionenäquivalente.

Molekularsuszeptibilität der Ionen $\times 10^6$.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| | He 1,74 | $Li^+ < 0$ | | |
| $F^-$ 11,5 | Ne 6,2 | $Na^+$ 6,5 | $Mg^{++}$ 9 | |
| $Cl^-$ 19,5 | Ar 16,8 | $K^+$ 14,5 | $Ca^{++}$ 9 | $Zn^{++}$ 29 |
| $Br^-$ 39,5 | | | $Sr^{++}$ 24 | $Cd^{++}$ 53 |
| $J^-$ 60,5*) | | | $Ba^{++}$ 43 **) | |

*) Übereinstimmend aus NaJ und KJ.
**) Mittel aus BaCl 46, BaBr 43, BaJ 39.

Der negative Wert des $Li^+$-Ions erklärt sich, ebenso wie derjenige der Molrefraktion, durch eine Deformation des Wassers durch das kleine $Li^+$-Ion. Bei den größeren Ionen spielt diese Deformation, wie Fajans und Joos bei der Refraktion gezeigt haben, eine viel kleinere Rolle.

2. Die Abhängigkeit des Diamagnetismus homologer Ionen von der Kernladung. Trägt man die Werte der Tabelle als Funktion der Kernladung auf, so erhält man bei den Halogenionen eine exakte Gerade (Fig. 1). Ebenso haben wir bei den Erdalkaliionen von $Ca^{++}$ bis $Ba^{++}$ linearen Gang mit der Kernladung. Bei den Alkaliionen

[1]) K. Fajans und G. Joos, ZS. f. Phys. **23**, 1, 1924.

fehlen leider Messungen für $Rb^+$ und $Cs^+$. Auf die lineare Abhängigkeit von der Kernladung wurde schon in der ersten Notiz hingewiesen. Im Gegensatz dazu ergibt sich bei allen Eigenschaften, die nur von der äußersten Elektronengruppe abhängen (z. B. Raumerfüllung, Refraktion u. a.) die bekannte [1]) gebrochene Linie. Vom Standpunkt der klassischen Elektrodynamik ist es natürlich selbstverständlich, daß beim Diamagnetismus alle, nicht nur die äußersten Elektronen mitwirken. Angesichts der beim Paramagnetismus zutage tretenden Anomalien ist es nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß eben in diesem geradlinigen Verlauf sich die Mitwirkung der inneren Elektronen kundtut.

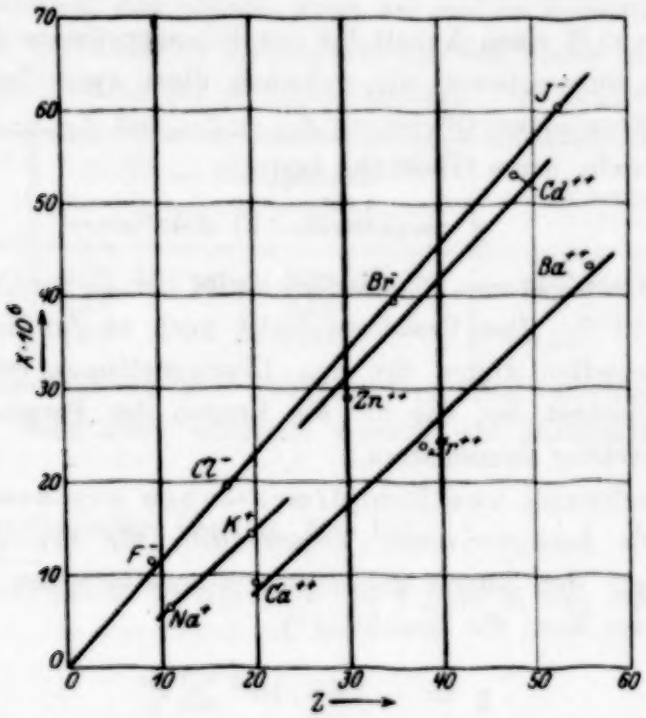



Fig. 1.

Aus den für bestimmte Ionentypen gefundenen Werten lassen sich Interpolationsformeln ableiten für den Diamagnetismus von solchen Systemen, bei denen er infolge Überlagerung durch Paramagnetismus der Messung gar nicht zugänglich ist. Diese Korrektur des eigenen Diamagnetismus ist bei der Frage nach der Ganzzahligkeit der magnetischen Momente von Belang, bei kleinen Magnetonenzahlen erreicht sie immerhin die Größenordnung eines Prozents. Bei zweiwertigen Ionen bekommen wir auf Grund des vorliegenden Materials einen Anhalt, wenn wir zwischen die Geraden für die Erdalkaliionen und die für die

[1]) Vgl. z. B. Sommerfeld, Atomban und Spektrallinien, 4. Aufl., S. 178.

Ionen vom $Zn^{++}$-Typ interpolieren. Die Gerade der Erdalkaliionen läßt sich analytisch darstellen durch

$$\chi = (0{,}94\,Z - 11)\,.\,10^{-6}.$$

Da die Geraden für die anderen Ionen annähernd parallel laufen, nehmen wir — allerdings mit einer gewissen Willkür — als Gerade der Ionen vom $Zn^{++}$-Typ nicht die Verbindungslinie der beiden Punkte $Zn^{++}$ und $Cd^{++}$, sondern eine mittlere, zu den anderen Kurven parallele Gerade, deren Gleichung lautet:

$$\chi = (1{,}05\,Z - 1)\,.\,10^{-6}.$$

Um nun z. B. einen Anhalt für den Diamagnetismus des $Cu^{++}$-Ions zu gewinnen, interpolieren wir zwischen diese zwei Geraden im Verhältnis der Kernladungsdifferenzen $Z_{Cu} - Z_{Ca}$ und $Z_{Zn} - Z_{Cu}$, also 9 : 1 eine neue Gerade, deren Gleichung lautet:

$$\chi = (1{,}04\,Z - 2)\,.\,10^{-6},$$

innerhalb der erreichbaren Genauigkeit ergibt sich so für $Cu^{++}$ ($Z = 29$) $\chi_{Cu} = 27\,.\,10^{-6}$. Das Verfahren leidet noch an der Mangelhaftigkeit der experimentellen Daten für den Diamagnetismus, stellt aber die einzige Möglichkeit dar, die für die Fragen des Paramagnetismus so wichtige Korrektur abzuschätzen.

3. Berechnung von Bahndimensionen aus dem Diamagnetismus. Die Langevinsche Theorie gibt für den Zusammenhang zwischen $\chi$ und der Summe der mittleren quadratischen Abstände der Elektronen vom Kern die Beziehung [1])

$$\chi = -2{,}85\,.\,10^{10} \sum \overline{r_i^2}.$$

Würde man $\sum \overline{r_i^2}$ durch die Kernladung $Z$ dividieren, so erhielte man das durchschnittliche Abstandsquadrat. Um aber Vergleiche mit den aus anderen, nur von den äußeren Elektronen abhängigen Eigenschaften ermittelten Ionendimensionen anstellen zu können, ist es zweckmäßiger, den Beitrag der inneren Elektronen abzuziehen und aus dem Rest die durchschnittlichen Bahndimensionen der äußersten Schale zu berechnen. Bei den Ionen vom Neontyp wäre danach der Beitrag der $K$-Schale abzuziehen. Verkleinern wir den Diamagnetismus des He, $1{,}74\,.\,10^{-6}$, im Verhältnis der Quadrate der Kernladungen, so sehen wir sofort, daß dessen Beitrag für die Ionen vom Neontyp nicht mehr ins

[1]) Vgl. z. B. Marx, Handbuch der Radiologie **6**, 675.

Gewicht fällt. Wir müssen also, um den Diamagnetismus pro Bahn in der Neonschale zu finden, einfach mit 8 dividieren. So ergibt sich:

| | $\sqrt{\overline{r^2}}$ aus Diamagnetismus | $r$ aus Kristallgittern [1] |
|---|---|---|
| $Na^+$ | $0{,}54 \cdot 10^{-8}$cm | $0{,}63 \cdot 10^{-8}$cm |
| Ne | 0,52 | — |
| $F^-$ | 0,71 | 0,75 |

Für die Radien der Ionen vom Argontyp lassen sich zwei Grenzen angeben, eine obere, wenn wir den gesamten Diamagnetismus der $M$-Schale allein zuschreiben, den Beitrag der inneren Elektronen also wie beim Neon vernachlässigen, eine untere, wenn wir den im Verhältnis der Kernladungsquadrate verkleinerten Diamagnetismus des Neons zuvor abziehen und den Rest als Beitrag der $M$-Schale ansehen. So ergibt sich:

| | $\sqrt{\overline{r^2}}$ aus Diamagnetismus | | $r$ aus Kristallgittern |
|---|---|---|---|
| | untere Grenze | obere Grenze | |
| $K^+$ | $0{,}75 \cdot 10^{-8}$cm | $0{,}80 \cdot 10^{-8}$cm | $0{,}79 \cdot 10^{-8}$cm |
| Ne | 0,81 | 0,86 | — |
| $Cl^-$ | 0,87 | 0,92 | 0,95 |

Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der total verschiedenen Wege auf denen die Bahnradien ermittelt wurden, als überraschend gut zu bezeichnen.

Jena, Physikalisches Institut, Mai 1925.

[1] K. Fajans und K. F. Herzfeld, ZS. f. Phys. **2**, 309, 1920.

# Bemerkung zu einer Abhandlung von K. Butkow: Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers[1]).

Von **F. Twyman** in London.

(Eingegangen am 4. April 1925.)

In der Zusammenfassung der Resultate am Ende der Butkowschen Abhandlung heißt es unter 1: „Die von Twyman für die qualitative Untersuchung der Objektive vorgelegte Interferenzmethode wurde quantitativ ausgearbeitet und auf experimentellem Wege geprüft."

Aus diesem Satze muß der Leser die natürliche Folgerung ziehen, daß mein Interferometer nur für qualitative Messungen gedacht war. Die Folgerung ist aber nach einem sorgfältigen Studium meiner Abhandlung[2]), welche Butkow in einer Fußnote auf S. 268 seiner Veröffentlichung zitiert, nicht berechtigt, ebensowenig auf Grund der vorhergehenden Veröffentlichung von J. W. Perry[3]), die von Butkow auf S. 272 angezogen wird. Beide Arbeiten wurden von unserer Versuchsabteilung ausgeführt.

Die Annahme von Butkow ist vielleicht verständlich, denn die Abhandlung von Perry kann ihm kaum zu der Zeit zu Gesicht gekommen sein, als er seine Arbeit auf dem Physikerkongreß in Leningrad vortrug, während auch meine eigene Arbeit keine Angaben über die genauen Hilfsmittel enthält, die anzuwenden sind, um aus den Messungen mit dem Interferometer die Aberrationen optischer Systeme abzuleiten. Und doch erhellt aus der Konstruktion des Instruments, daß ich es mir angelegen sein ließ, alle für die Messung notwendigen Teile anzubringen, mit deren Hilfe solche „geometrischen" Aberrationen bestimmt werden konnten.

---

[1]) ZS. f. Phys. **30**, 268—276, 1924.
[2]) Trans. Opt. Soc. **22**, 174, April 1921.
[3]) Ebenda **25**, 97, Januar 1924.

# Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeemaneffekte.

Von **W. Heisenberg**, z. Z. in Kopenhagen.

(Eingegangen am 10. April 1925.)

**In der Arbeit wird versucht, durch eine nähere Analyse der mechanisch nicht beschreibbaren Zweideutigkeit, welche die Wechselwirkung zwischen Atomrest und Elektron kennzeichnet, zu einer Vereinigung der verschiedenen diese Wechselwirkung beschreibenden Formalismen zu kommen. Die hierdurch gewonnenen Gesichtspunkte gestatten eine Interpretation mancher empirisch gefundener Gesetzmäßigkeiten der Multipletts höherer Stufe, die in den bisherigen Formalismen nicht enthalten waren. Schließlich werden die für gleichzeitigen Sprung mehrerer Elektronen gültigen Auswahlregeln korrespondenzmäßig untersucht.**

Obwohl die Quantentheorie der mehrfach periodischen Systeme bei der Interpretation der Gesetzmäßigkeiten des Atombaues zweifellos große Erfolge erzielt hat, hat es sich doch herausgestellt, daß man sich bereits wesentlich außerhalb der Grenzen der Anwendbarkeit dieser Theorie befindet, wenn man den Aufbau der Atome durch sukzessive Bindung der Elektronen untersucht. Eben die Analyse der Multiplettstruktur und des anomalen Zeemaneffekts hat gezeigt, daß die Kopplung der Elektronen im Atom einen mechanisch unbeschreibbaren Zwang enthält [1]). Dieser bringt mit sich, daß trotz der eindeutigen Bestimmtheit des ganzen Atoms in seinen stationären Zuständen die Beschreibung des Verhaltens der einzelnen Elektronen eine gewisse Zweideutigkeit erfordert. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine nähere Analyse jener charakteristischen Zweideutigkeit, auf Grund derer wir versuchen wollen, zu einer Vereinigung der verschiedenen scheinbar einander widersprechenden Formalismen zu kommen, die in letzter Zeit vorgeschlagen wurden und bei der Beschreibung der empirischen Tatsachen teilweise große Erfolge erzielt haben.

§ 1. Grundannahmen. Wir legen unseren Untersuchungen folgende Hypothese zugrunde: Stehen ein Elektron und ein Atomrest (um Entartungen zu vermeiden, nehmen wir die Anwesenheit eines äußeren Feldes an) miteinander in Wechselwirkung, so besitzt die Energie dieser Wechselwirkung eine reziproke Zweideutigkeit, derart, daß zu bestimmt gegebenen stationären Zuständen des Atomrestes und des äußeren Elektrons

[1]) Siehe z. B. N. Bohr, Ann. d. Phys. **71**, 228, 1923, oder A. Landé, Phys. ZS. **24**, 441, 1923.

stets zwei Energiewerte der Wechselwirkung und daher auch zwei stationäre Zustände des Gesamtatoms gehören, und daß umgekehrt zu einem Werte der Wechselwirkungsenergie stets zwei Systeme stationärer Zustände von Elektron und Atomrest gehören.

Um diese Hypothese zu verwerten, ist man beim jetzigen Stande der Quantentheorie darauf angewiesen, symbolische modellmäßige Bilder zu brauchen, die mehr oder weniger dem mechanischen Verhalten von Elektronen in der klassischen Theorie nachgebildet sind. Nach dem Wesen der Sache bringt aber die obige Hypothese in der Wahl der modellmäßigen Bilder einen charakteristischen Dualismus mit sich: Man kann die durch den quantentheoretischen Zwang der Wechselwirkung hervorgerufene Zweideutigkeit modellmäßig interpretieren, indem man entweder annimmt:

I. Das Elektron wirkt auf den Atomrest durch einen unmechanischen Zwang derart, daß sich der stationäre Zustand des Atomrestes scheinbar verdoppelt;

oder aber, indem man annimmt:

II. Der Atomrest wirkt auf das Elektron durch einen unmechanischen Zwang derart, daß sich der stationäre Zustand des Elektrons scheinbar verdoppelt.

Diese beiden Bilder, die, wie gezeigt werden soll, mit der „Neigungstheorie“ [1]) der Multipletts einerseits und der „relativistischen“ Theorie [2]) andererseits in Verbindung gebracht werden können, stehen offenbar gleichberechtigt nebeneinander und die Forderung der Eindeutigkeit der stationären Zustände des ganzen Atoms bringt es mit sich, daß sie sich in ihren Ergebnissen niemals widersprechen können. Vielmehr werden sich die beiden Bilder eben wegen jener Eindeutigkeit in ihren Aussagen so ergänzen müssen, daß die Größen, die in dem einen Schema unbestimmt bleiben, im anderen bestimmt werden und umgekehrt; die beiden Schemata zusammen werden sozusagen ein konvergentes Rechenverfahren zur Bestimmung der Eigenschaften der stationären Zustände des Atoms bilden. Betrachtet man die Wechselwirkung mehrerer Elektronen mit einem Atomrest, so wird es sogar eine ganze Reihe gleichwertiger Bilder geben, die erst zusammen eine eindeutige Beschreibung der stationären Zustände des Atoms ermöglichen.

---

[1]) Siehe z. B. A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921; W. Heisenberg, ebenda **8**, 273, 1922; W. Pauli, ebenda **16**, 155, 1923; W. Heisenberg, ebenda **26**, 291, 1924.

[2]) R. A. Millikan und J. S. Bowen, Phys. Rev. **24**, 209 u. 223, 1924; A. Landé, ZS. f. Phys. **24**, 88 u. **25**, 46, 1924; W. Pauli, ebenda **31**, 765, 1925.

Die zugrunde gelegte Hypothese einer reziproken Zweideutigkeit gibt also einen in den bisherigen quantentheoretischen Vorstellungen nicht vorhandenen hohen Grad von Freiheit in der Benutzung modellmäßiger Bilder, der es uns möglich zu machen scheint, zu einer beim gegenwärtigen Stand der Theorie sinngemäßen formalen Beschreibung der empirischen Tatsachen in der Komplexstruktur komplizierter Spektren zu gelangen.

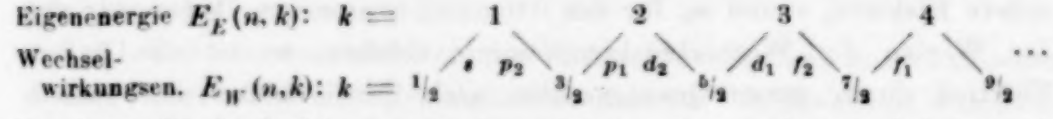
§ 2. Dublettatome. Die unseren Rechnungen zugrunde liegenden allgemeinen Modellvorstellungen sind bei den Dublettatomen folgende:

Die „quasimechanische" Bahn des Elektrons ist durch das Nichtvorhandensein eines Energieaustausches zwischen Atomrest und Elektron definiert und führt deshalb hinsichtlich der Abhängigkeit der Energie des Elektrons von der Hauptquantenzahl zu einer Rydberg-Ritzschen Formel. Die erwähnte Zweideutigkeit soll sich nicht auf die Hauptquantenzahl, sondern auf die Impulsquantenzahlen ($k$ und $m_k$ für das äußere Elektron, $r$ und $m_r$ für den Atomrest) erstrecken. Wenn wir von den Werten der Wechselwirkungsenergie absehen, so ist das äußere Elektron durch ganze Quantenzahlen nach der Art des Bohrschen Wasserstoffmodells gegeben. Der edelgasähnliche Atomrest ist im äußeren Felde nur einer Stellung ($m_r = 0$) fähig, außerdem ist er völlig isotrop[1]). Falls der Gesamtimpuls eines Atoms einen bestimmt definierten Wert hat — und dies möchten wir wegen der Forderung der eindeutigen Beschreibbarkeit der stationären Zustände annehmen —, so scheint es die einfachste Annahme, daß der Gesamtimpuls durch die Zahl $N$ der Einstellungsmöglichkeiten im äußeren Felde gemäß $j = \frac{N-1}{2}$ definiert sei[2]), daß also der Gesamtimpuls des Edelgasatoms Null betrage. Von den beiden möglichen modellmäßigen Bildern gibt das Schema I, in welchem das Elektron als eindeutig und der Atomrest als zweideutig aufgefaßt wird, insofern ein zutreffenderes mechanisches Bild des wirklichen Sachverhalts als Schema II, als es die Auswahlregeln, die für die Struktur des Spektrums charakteristisch sind, zu beschreiben gestattet. Wenn wir aber nach den quantitativen Energiewerten der Terme fragen, so besteht einer der charakteristischen Züge der Dublettseriensysteme in jener von der Theorie der mehrfach periodischen Systeme aus völlig unverständlichen

[1]) W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

[2]) Die dabei sich ergebenden Werte stimmen mit den von Sommerfeld (Ann. d. Phys. **78**, 209, 1924) für die inneren Quantenzahlen angenommenen $j$-Werten überein.

Trennung der relativistischen von den Abschirmungsdubletts. Eine Beschreibung dieser empirischen Tatsache dürfte nur durch die Einführung einer Zweideutigkeit, wie die oben angenommene, ermöglicht werden, und kann deshalb hier innerhalb des Schemas II, in welchem das Elektron als zweideutig und der Atomrest als eindeutig erscheint, gegeben werden. Die aus dem erwähnten quasimechanischen Modell folgende Energie des Elektrons $E(n, k)$ kann in zwei Teile geteilt werden, die Wechselwirkungsenergie $E_W(n, k)$ und die Eigenenergie $E_E(n, k)$. Bei Nichtanwesenheit äußerer Felder ist in der letzteren Energie nur der relativistische Teil der Energie von $k$ abhängig. Die Eigenenergie $E_E(n, k)$ wird, wie im Wasserstoffatom, durch die ganzzahligen Werte von $k$ beschrieben. Zu jedem Werte der Eigenenergie gehören jedoch zwei Wechselwirkungsenergien $E_W(n, k)$, die durch die Werte $k \pm {}^1/_2$ gegeben sind. Allgemein seien die Eigenenergien und die Wechselwirkungsenergien nach folgendem Schema einander zugeordnet und zu Termwerten verbunden:




Zu jeder Wechselwirkungsenergie gehören also auch umgekehrt zwei Werte der Eigenenergie, und diese in der Grundhypothese geforderte Reziprozität erscheint hier wesentlich als Folge der halbzahligen Wahl des für die Wechselwirkungsenergie maßgebenden $k$-Wertes.

Diese Darstellung gibt offenbar eine vollständige Beschreibung der Termwerte eines Dublettsystems, wenn wir von der Beeinflussung der Terme durch äußere Felder absehen. In der Tat bilden die beiden, zu einem bestimmten Werte von $E_W$ gehörigen Terme ein relativistisches Dublett. Unsere Formulierung geht aber über die von Landé gegebene an einigen Punkten noch hinaus. Es kann vorkommen, daß etwa die durch $k = {}^5/_2$ charakterisierte quasimechanische Bahn nicht in den Atomrest eindringt, wohl aber die durch $k = 2$ dargestellte Bahn. Dann gehört zu einem Werte der Wechselwirkungsenergie, der einer nichteindringenden Bahn entspricht, ein relativistisches Dublett von einer Größe, die auf eindringende Bahnen schließen läßt. Ein solcher Fall ist vielleicht in den $d$-Termen von Rubidium oder Cäsium realisiert.

Die Darstellung der Dublettspektren durch das Schema II ist aber ihrem Wesen nach einseitig und, wie erwähnt, zwingt uns auch eine wesentliche Seite der experimentellen Resultate, nämlich die Auswahlprinzipien, zur Betrachtung des Schemas I (in welchem das äußere Elektron als eindeutig und der Impuls des Atomrestes als zweideutig aufgefaßt

wird). In der Tat kann das Korrespondenzprinzip nur auf mechanisch eindeutige, durch Quantenzahlen eindeutig festgelegte periodische Bewegungen angewandt werden. Wenn es sich um Sprünge des einen Elektrons handelt, können daher Auswahlregeln nur aus dem Schema I abgeleitet werden. Aus den empirischen Auswahlregeln erfahren wir dann, daß dasjenige Dublett, das innerhalb des Schemas II als Unterschied zwischen zwei Eigenenergien des Elektrons aufgefaßt wurde, in Schema I durch verschiedene Neigungen des Atomrestes gegen das Elektron entsteht. Dieses Schema I muß dann auch die richtige Anzahl von Stellungen des Atoms in einem äußeren Felde wiedergeben, da dies für die Anwendbarkeit des Korrespondenzprinzips eine notwendige Bedingung ist. Bekanntlich kann das Modell des Schemas I folgendermaßen beschrieben werden: Das äußere Elektron läuft in einer durch das halbzahlige $k$ charakterisierten Bahn. Der Atomrest hat die Impulswerte $r = (0), 1$ (wo 0 keine physikalische Bedeutung haben kann), der formal eingehende „Gesamtimpuls" wird entweder ganzzahlig (nach Landé „J") oder durch ein Paar von halbzahligen Quantenzahlen [1]) $(J + {}^1/_2, J - {}^1/_2)$ bestimmt. Es muß aber hervorgehoben werden, daß der mechanisch definierte Gesamtimpuls des Atoms im Gegensatz zum formalen $j$-Wert des Schemas I eindeutig festgelegt ist durch die Anzahl der Einstellungen im äußeren Felde.

Die Bedingung dafür, daß das Schema I wirklich eine konsequente Umkehrung des Schemas II im Sinne der Hypothese von S. 841 ist, besteht offenbar darin, daß alle Resultate, die sowohl aus I, wie auch aus II hergeleitet werden können, identisch sind.

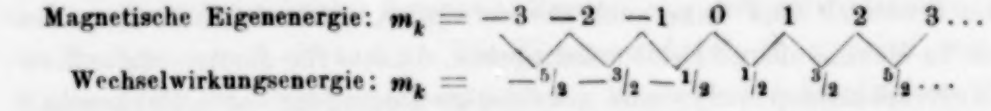
Bisher besteht Identität beider Schemata, wenn man von der Dublettstruktur absieht, hinsichtlich der Wechselwirkungsenergie, die in beiden Fällen durch den halbzahligen $k$-Wert gegeben ist. Über den Dublettabstand kann das Schema I nichts aussagen, da die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkungsenergie, ebenso, wie der Impuls des Atomrestes selbst, erst durch quantentheoretischen Zwang entsteht.

Betrachten wir jetzt das Verhalten des Atoms in einem äußeren Magnetfeld. Da die magnetische Anomalie nur durch die Einführung der Duplizität entstehen kann, muß in Schema I der Atomrest, in Schema II das äußere Elektron als Träger der magnetischen Anomalie erscheinen. Wir nehmen zunächst an, daß in Schema I die Richtungsabhängigkeit der Wechselwirkung zwischen Atomrest und Elektron verschwindend klein gegenüber den Wirkungen des Magnetfeldes sei, ebenso

[1]) W. Heisenberg, l. c., ZS. f. Phys. **26**, 291, 1924.

in Schema II, daß der relativistische Teil der Eigenenergie zu vernachlässigen sei gegen den magnetischen Teil der Eigenenergie.

Dann schließen wir aus Schema II, welches wir auf $m_k$ ebenso anwenden können, wie oben auf $k$, daß die magnetische Energie, als von der Wechselwirkung unabhängige Eigenenergie, durch die ganzzahligen Werte von $m_k$, die für die Wechselwirkung (und daher auch für die Größe des mechanischen Impulsmomentes) maßgebenden Werte $m_k$ aber halbzahlig gegeben seien:




Dieses Schema gibt bekanntlich die magnetischen Energiewerte im Paschen-Backeffekt wieder. Wir sehen daraus zunächst, daß wir, um Identität der Resultate beider Schemata zu erzielen, innerhalb des Schemas I der (im Gegensatz zum formalen $j$-Wert dieses Schemas eindeutig mechanisch definierten) Projektion $m$ des Gesamtimpulses in die Richtung eines äußeren Feldes halbzahlige Werte erteilen müssen. Ferner ist in Schema I die magnetische Anomalie des Atomrestes zunächst unbestimmt, da sowohl das mechanische als auch das magnetische Moment des Atomrestes erst durch Zwang entstehen. Wir lernen dann aus den Energiewerten des Schemas II, daß man dem Atomrest den anomalen Magnetismusfaktor 2 zuschreiben muß, wenn die beiden Schemata dieselben Resultate ergeben sollen.

Gehen wir nun vom Falle starker Magnetfelder zu dem mittlerer und schwacher über, so können wir aus dem Schema II über diesen Übergang nichts erfahren. In Schema I dagegen erscheint der betrachtete Übergang als ein quasimechanisches Problem. Bekanntlich ist dieser Übergang durch das Kosinusgesetz und die Summationsgesetze charakterisiert. Das Kosinusgesetz kann mechanisch nicht begründet werden, es erscheint als einfachste Möglichkeit für die Richtungsabhängigkeit der durch unmechanischen Zwang in Schema I entstehenden Wechselwirkungsenergie; eine quantentheoretische Vereinfachung ähnlicher Art werden wir beim Problem der $pp'$-Linien kennenlernen. Die Summationsregeln dagegen können bekanntlich durch eine einfache Darstellung der quantentheoretischen Energie durch ein Integral über die entsprechende klassische Energie gewonnen werden. Es mag aber darauf hingewiesen werden, daß das Summationsprinzip nicht durch eine solche Darstellbarkeit der Energie durch ein Integral über eine quasimechanische Energie bedingt ist, sondern zweifellos eine noch allgemeinere Gültigkeit (z. B. bei

mehreren äußeren Elektronen) besitzt. Der eigentliche Grund der Summationsgesetze wird vielmehr derselbe sein, der auch zu den Ornstein-Burgerschen Intensitätsregeln und zur spektroskopischen Stabilität Anlaß gibt[1]). Immer dort, wo in der klassischen Theorie einfache Integralsätze bestehen, scheinen in der Quantentheorie die korrespondenzmäßig entsprechenden Summensätze zu gelten. Die den magnetischen Summationssätzen mechanisch entsprechende Integralformel ist in der oben erwähnten Arbeit des Verfassers abgeleitet, und man kann leicht die Existenz dieser Integralformel auch beim Vorhandensein mehrerer äußerer Elektronen beweisen. Ein ähnlicher Summensatz ist auch der von Landé[2]) angegebene Schwerpunktsatz.

Diesem Schwerpunktsatz korrespondiert klassisch ein einfacher Satz über Kugelfunktionen. Stellt man nämlich die Energie des Atoms $E$ als Funktion von $r$, $k$, $j$ dar, so wird sie im allgemeinen entwickelbar sein nach Kugelfunktionen von $\cos\vartheta$, wo $\cos\vartheta = \cos(k, r) = \frac{j^2 - k^2 - r^2}{2kr}$; also

$$E = \sum_{n=0}^{\infty} f_n(k, r) \cdot P_n(\cos\vartheta).$$

In der klassischen Theorie wird man daher den „Schwerpunkt des Multipletts", d. h. den von $j$ unabhängigen Teil der Energie $E_S = f_0(k, r)$ finden können nach der Formel

$$E_S = \frac{\int_{-1}^{+1} E\, d(\cos\vartheta)}{\int_{-1}^{+1} d(\cos\vartheta)} = \frac{\int_{j_{min}}^{j_{max}} E j\, dj}{\int_{j_{min}}^{j_{max}} j\, dj};$$

die entsprechende quantentheoritische Summenformel lautet offenbar:

$$E_S^{qu} = \frac{\sum_{j_{min}}^{j_{max}} E^{qu} \cdot j}{\sum_{j_{min}}^{j_{max}} j}.$$

Dies ist eben die Aussage von Landés „Schwerpunktsatz".

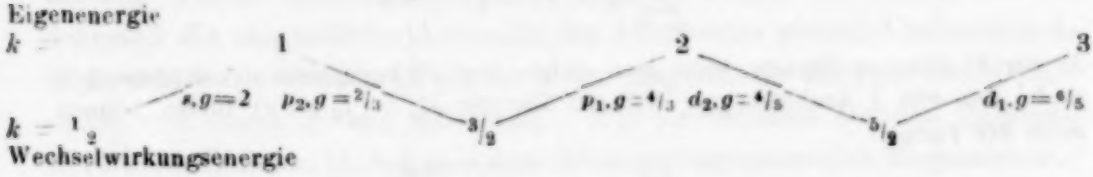
Das Schema I gibt also eine einfache Darstellung für den Übergang von starken zu schwachen Magnetfeldern, die $g$-Werte bei schwachen

[1]) W. Heisenberg, l. c., ZS. f. Phys. **31**, 617, 1925.

[2]) E. Back und A. Landé, Zeemaneffekte und Multiplettstruktur der Spektrallinien, (Berlin 1925), S. 58 u. f.

Feldern erscheinen in Schema I wesentlich als einfache Folge der Summationsregeln.

Andererseits ist es interessant hervorzuheben, daß sich für die $g$-Werte innerhalb des Schemas II eine besonders einfache Interpretation geben läßt, die sich eng an die formale Deutung der Dubletts anschließt. Innerhalb des Schemas II kann man nämlich für die magnetischen Wirkungen das äußere Elektron allein verantwortlich machen, da hier der Atomrest den Impuls 0 hat. Dann scheint es konsequent, das magnetische Moment des Elektrons als eine von der Wechselwirkung unabhängige Eigenschaft des Elektrons (man kann sie prüfen, ohne die Bahn des Elektrons zu stören) an den ganzzahligen $k$-Wert zu knüpfen, das mechanische Moment des Elektrons jedoch, als durch die Wechselwirkung definiert (weil nur durch Wechselwirkung prüfbar), an den halbzahligen $k$-Wert zu knüpfen. Der $g$-Wert erscheint also hier als Quotient aus dem zu dem betreffenden Term gehörigen ganzzahligen und dem halbzahligen $k$-Wert:




Insbesondere ergibt sich der Magnetismusfaktor 2 des $s$-Terms hier als einfache Folge der Halbzahligkeit des mechanischen $k$-Wertes.

§ 3. Atome mit zwei äußeren Elektronen. Betrachten wir ein Erdalkaliatom und nehmen wir zunächst an, daß die Relativitätswirkung in Schema II sowie die entsprechende Wechselwirkung in Schema I verschwindet: dann scheint das Problem, die Wechselwirkung zwischen den Elektronen auszurechnen, eindeutig und mechanisch einfach durchführbar. Die beiden Elektronen mit den (halbzahligen) Impulsen $k_1$, $k_2$ werden räumlich gegeneinander gequantelt werden müssen, so daß der ihnen entsprechende Gesamtimpuls $i$ die Werte

$$k_1 + k_2 \geqq i \geqq |k_1 - k_2|$$

annehmen kann ($i$ ist wegen der Halbzahligkeit der beiden $k$ hier ganzzahlig). Befindet sich z. B. das eine der beiden Elektronen in einer $s$-Bahn ($k_2 = 1/2$), so hat $i$ die zwei Werte $k_1 \pm 1/2$. Dieses Resultat gibt offenbar naturgemäß Rechenschaft von der Tatsache, daß die gewöhnlichen Serienspektren der Erdalkalien in zwei Systeme ($s$, $p$, $d$, $f$ ...;

$S, P, D, F \ldots$) zerfallen, welche die gleiche Seriengrenze besitzen. Befindet sich das innere Elektron z. B. in einer $p$-Bahn ($k = {}^3/_2$), so erwarten wir vier Seriensysteme (mit gleicher Grenze). Die Wirkung der Zweideutigkeit kommt erst in den Multipletts und ihren magnetischen Aufspaltungen zutage.

Betrachten wir nun genauer, wie sich die Wirkung der Zweideutigkeit in den Schemata I und II beschreiben läßt.

Die einfachste empirische Regel, die auch für mehrere äußere Elektronen gültig bleibt, ist die von Landé und dem Verfasser[1]) aufgestellte Verzweigungsregel über die Anzahl und Werte der Quantenzahl $j$ im Gesamtatom. In Schema I erscheint sie (vgl. die mehrfach zitierte Arbeit des Verfassers) als Folge der Zweideutigkeit des Impulses des dublettähnlichen Atomrestes, in Schema II (vgl. die oben zitierte Arbeit von Pauli) erscheint sie als Folge der Zweideutigkeit des Elektrons. Innerhalb des Schemas II haben Stoner[2]) und Pauli[3]) auch noch die empirischen Gesetzmäßigkeiten beim Aufbau der Schalen und beim Auftreten äquivalenter Elektronen einfach dargestellt durch die Forderung, daß nie zwei Elektronen vorkommen können, die dieselben Werte der Quantenzahlen ($n$, $k_{\text{Eig.}}$, $k_{\text{Wechs.}}$, $m_k$) besitzen.

Keines der beiden Schemata gibt jedoch Rechenschaft von der Tatsache, daß wir es bei den auftretenden Multipletts mit Tripletts und Singuletts zu tun haben. Denn auch in Schema I, das im Falle der Multipletts erster Stufe auf Tripletts und Singuletts führt, hat diese Einteilung zunächst keine einfache Bedeutung für die quantitativen Termgrößen, da der dublettähnliche Atomrest nicht isotrop ist und da deswegen eine Beschreibung der Tripletts in Analogie zu der Beschreibung der Dubletts in § 2 in Schema I nicht möglich ist.

Wir können aber die Freiheit, die unsere Grundhypothese in der Verteilung der Zweideutigkeit auf die Teilsysteme des Atoms gewährt, noch weiter nützen und die Duplizität beider Elektronen zusammen auf den edelgasähnlichen Atomrest werfen. Dann erhalten wir an Stelle der 2-Werte (0), 1 die Werte ${}^1/_2$, ${}^3/_2$ und damit die Möglichkeit, das allgemeine Auftreten von Singuletts und Tripletts zu beschreiben. Das so erreichte dritte Schema[4]) stellt sich als naturgemäß verallgemeinerte Anwendung unserer

[1]) A. Landé und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **25**, 279, 1924.
[2]) E. C. Stoner, Phil. Mag. **48**, 719, 1924.
[3]) W. Pauli, l. c., ZS. f. Phys. **31**, 765, 1925.
[4]) Inzwischen haben schon Russell und Saunders (Astr. Journ. **61**, 38, 1925) in einer eben erschienenen reichhaltigen Arbeit über die Erdalkalispektren auf

Grundannahme gleichberechtigt neben die beiden anderen und führt auf das folgende quasimechanische Modell. Der Atomrest besitzt die Impulse $r = {}^1/_2, {}^3/_2$, die Richtungsabhängigkeit seiner Wechselwirkung mit den Elektronen ist durch das näherungsweise gültige Kosinusgesetz charakterisiert, der Absolutwert dieser Wechselwirkung ist in Schema III unbestimmt und tritt in II als relativistische Wirkung auf. Die beiden äußeren Elektronen setzen sich zu einem Gesamtimpuls zusammen, der sich wiederum mit $r$ zum Gesamtimpuls $j$ des Atoms zusammensetzt. Ähnlich wie nun im Falle der Dubletts in das Schema I als $k$ des äußeren Elektrons nicht das (ganzzahlige) $k$ der Eigenenergie, sondern das $k$ der Wechselwirkungsenergie einging, so führt das Schema III nur dann zu einer Beschreibung der empirischen Tatsachen, wenn in ihm als Resultante der beiden Elektronenimpulse nicht $i$ selbst, sondern $i \pm {}^1/_2$ angenommen wird; wir bezeichnen diesen Impuls, der im folgenden eine wichtige Rolle spielt, mit $l$[1]). $l$ und $i$ stehen also wieder in der schon mehrfach bekannten Beziehung:

$$\begin{array}{lccccc} i = & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\ l = & & {}^3/_2 & {}^5/_2 & {}^7/_2 & {}^9/_2 \end{array} .$$

Das Schema III sagt also aus: Solange die Wechselwirkung zwischen $r$ und $l$ klein ist gegenüber der zwischen $k_1$ und $k_2$ (also vom Schema II aus, wenn die Relativität klein ist gegenüber der Wechselwirkung der Elektronen), so haben wir immer eine Einteilung in Singulett- und Triplettsysteme, gleichviel, welches die $k$-Werte der Elektronen sind. Nehmen wir als Beispiel: $k_1 = {}^5/_2$, $k_2 = {}^3/_2$. Dann haben wir die $i$-Werte:

$$i = 4 \quad 3 \quad 2 \quad 1.$$

Die zugehörigen $l$-Werte sind ${}^7/_2$, ${}^5/_2$, ${}^3/_2$.

$$\begin{array}{lcccc} i = & 4 & 3 & 2 & 1 \\ l = & {}^7/_2 & {}^5/_2 & {}^3/_2 & \end{array} .$$

In Schema III hat $r$ die Werte ${}^1/_2$, ${}^3/_2$; also kommen wir zu drei Tripletts und drei Singuletts mit den $l$-Werten ${}^3/_2$, ${}^5/_2$, ${}^7/_2$. Wie sich die Singuletts und Tripletts zu den $i$-Werten zuordnen, ist nicht ein-

die Zweckmäßigkeit eines dem Schema III entsprechenden mechanischen Modells für die Deutung mehrerer der von ihnen gemachten wichtigen experimentellen Befunde hingewiesen.

[1]) Diese Bezeichnung ist leider der von Russell und Saunders gerade entgegengesetzt (Vertauschung von $l$ und $k$); ich möchte aber die hier gewählte Bezeichnung nicht verändern, damit man das Symbol $n_k$ für eine Elektronenbahn beibehalten kann.

deutig. Zu einem $i$-Wert gehören stets zwei $l$-Werte und zwei Werte von $r$; wir erhalten die zwei Möglichkeiten:

| | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $i=4$ | $j=3$ | | | | | $j=4$ | $j=\underbrace{4\quad 3\quad 2}$ | | |
| | $l=^7/_2$ | | | | | | $l=\quad ^7/_2$ | | |
| $i=3$ | $j=\underbrace{4\quad 3\quad 2}$ | | $2$ | | | $j=3$ | $j=\underbrace{3\quad 2\quad 1}$ | | $3$ |
| | $l=\quad ^7/_2$ | | $^5/_2$ | | oder | | $l=\quad ^5/_2$ | | $^7/_2$ |
| $i=2$ | $j=\underbrace{3\quad 2\quad 1}$ | | $1$ | | | $i=2$ | $j=\underbrace{2\quad 1\quad 0}$ | | $2$ |
| | $l=\quad ^5/_2$ | | $^3/_2$ | | | | $l=\quad ^3/_2$ | | $^5/_2$ |
| $i=1$ | $j=\underbrace{2\quad 1\quad 0}$ | | | | | $i=1$ | $j=1$ | | |
| | $l=\quad ^3/_2$ | | | | | | $l=^3/_2$ | | |

Eine Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten kann zunächst nicht getroffen werden.

Bisher war es nach dem Vorhergehenden möglich, das Schema III so aufzubauen, daß das Verzweigungsprinzip in Schema III als Folge der zweifachen Duplizität des Atomrestes erscheint; in der Tat erhalten wir dieselben $j$-Werte des Gesamtimpulses, die auch das Verzweigungsprinzip des Schemas I direkt liefert:

$$j = 4\quad 3\quad 2\quad 1\quad 0 \qquad 3\quad 2\quad 1 \qquad 3\quad 2\quad 1 \qquad 2.$$

Gleichzeitig sehen wir jedoch, daß das Schema III über I und II hinausgehend eine Beschreibung des Auftretens von Singuletts und Tripletts im Spektrum ermöglicht.

Die Bedingung dafür, daß die Schemata I, II, III als verschiedene Seiten desselben physikalischen Problems im Sinne der Grundhypothese S. 841 aufgefaßt werden können, ist wieder die, daß die Schemata immer dort, wo bestimmte Resultate aus mehreren von ihnen hergeleitet werden können, identische Resultate geben.

Betrachten wir nun das Atom in einem starken äußeren Magnetfeld (groß gegenüber der Relativitätswirkung in Schema II bzw. der entsprechenden Wechselwirkung in I und III). Der empirische Sachverhalt [1]) erscheint hier in Schema II wie bei den Dubletts (vgl. S. 846) als einfache Folge der Zweideutigkeit von $m_k$ [2]) (während bei den Dubletts zu einem Werte von $m$ die magnetischen Aufspaltungen $m \pm ^1/_2$ gehörten, haben wir bei den Tripletts im allgemeinen die Aufspaltungen $m$, $m \pm 1$), in Schema III, in welchem die magnetische Anomalie ganz auf den edelgasähnlichen Atomrest fällt, ergeben sich wieder die Aufspaltungen im

[1]) A. Landé, Ann. d. Phys. **76**, 273, 1925.
[2]) Die genaue Durchführung vgl. W. Pauli, l. c.

Paschen-Backeffekt in Übereinstimmung mit Schema II, wenn man dem Atomrest doppelten Magnetismus zuschreibt.

Der Übergang von starken zu schwachen Magnetfeldern ist einfach nur in Schema III beschreibbar und wird hier wieder durch die Summationsgesetze und das Kosinusgesetz charakterisiert. Als Bedingung für eine so einfache Beschreibbarkeit (in die $r$ und $l$ eingehen, wie früher $r$ und $k$ bei den Dubletts) ergibt sich jedoch aus den quasimechanischen Eigenschaften des Modells des Schemas III, daß die Wechselwirkung zwischen $r$ und $l$ klein sein muß gegen die zwischen $k_1$ und $k_2$, oder, in der Sprache des Schemas II, daß die Relativität klein ist gegen die Wechselwirkung der Elektronen. Ist dies der Fall, so haben wir offenbar bei schwachen Feldern immer die Landéschen $g$-Werte, wobei aber an Stelle von $k$ in die $g$-Formel der Wert von $l$ eingeht. Also

$$g = 1 + \frac{j(j+1) - l^2 + r^2}{2j(j+1)}.$$

Bei den Multipletts erster Stufe ($k_2 = {}^1/_2$) stimmen $l$ und $k$ überein. Als Beispiel für Multipletts höherer Stufe sei wieder der Fall $k_1 = {}^5/_2$ $k_2 = {}^3/_2$ (vgl. S. 851) erwähnt. Wir erhalten dort für die $g$-Werte:

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $i = 4$ | $j =$ | 3 | | | |
| | $g =$ | 1 | | | |
| | $l =$ | ${}^7/_2$ | | | |
| $i = 3$ | $j =$ | 4 | 3 | 2 | 2 |
| | $g =$ | ${}^5/_4$ | ${}^{13}/_{12}$ | ${}^2/_3$ | 1 |
| | $l =$ | | ${}^7/_2$ | | ${}^5/_2$ |
| $i = 2$ | $j =$ | 3 | 2 | 1 | 1 |
| | $g =$ | ${}^4/_3$ | ${}^7/_6$ | ${}^1/_2$ | 1 |
| | $l =$ | | ${}^5/_2$ | | ${}^3/_2$ |
| $i = 1$ | $j =$ | 2 | 1 | 0 | |
| | $g =$ | ${}^3/_2$ | ${}^3/_2$ | ${}^0/_0$ | |
| | $l =$ | | ${}^3/_2$ | | |

Die $g$-Werte genügen natürlich auch der allgemeineren, von Landé für den Fall mehrerer Elektronen aufgestellten Summenregel. Es muß aber hervorgehoben werden, daß die Bedingung für das Auftreten der Multipletts mit den Landéschen $g$-Werten eben die Kleinheit der „Relativität" gegenüber der Wechselwirkung ist. Ist diese Bedingung nicht erfüllt, so ist eine einfache Einteilung der Terme in Multipletts überhaupt nicht möglich, die $g$-Werte werden im allgemeinen als irrational

zu erwarten sein[1]); dies scheint z. B. der Fall im Spektrum des Neon[2]). Außerdem besteht offenbar ein fundamentaler Unterschied zwischen den Multipletts erster Stufe und denjenigen Multipletts höherer Stufe, die sich bei kleiner Relativität so wie Multipletts erster Stufe verhalten — wir wollen sie normale Multipletts nennen —, darin, daß für die Multipletts höherer Stufe die Prestonsche Regel nicht gelten wird. In der Tat wird in einer Serie mit wachsender Hauptquantenzahl die Wechselwirkungsenergie immer kleiner und schließlich von derselben Größenordnung oder gar kleiner als die „Relativitätsgröße" des inneren (nicht in einer $s$-Bahn befindlichen) Elektrons. Daher werden auch mit wachsender Hauptquantenzahl die $g$-Werte sowie die Intervallproportionen immer mehr von ihren normalen Werten abweichen[3]).

Fragen wir nun weiter nach den Multiplettaufspaltungen ohne Feld, so können wir, wie bei den Dubletts in Schema I, hier in Schema III nur die relativen Werte der Aufspaltung der „Intervalle" erhalten. Man erhält diese Werte, wenn man, wie bei den Dubletts, die Annahme des Kosinusgesetzes macht. Dann folgt aus dem quasimechanischen Modell, das dem Schema III zugrunde liegt, daß die Wechselwirkungsenergie von $j$, $k_1$, $k_2$, $r$, $l$ abhängt nach der Formel:

$$\cos(l,r)\,[c_1\cos(k_1,l) + c_2\cos(k_2,l)],$$

wo $c_1$ und $c_2$ zwei bzw. zu den beiden äußeren Elektronen gehörige Konstanten sind, die innerhalb III nicht bestimmbar sind. Die quantentheoretische Größe der Wechselwirkungsenergie erhält man dann wegen der Summationssätze durch Integration der quasiklassischen Energie über $j$ und (wegen des Bestehens eines anologen Summationssatzes für $l$) über $l$ (von $l - {}^1/_2$ bis $l + {}^1/_2$). Wir erhalten so die Formel: Die Aufspaltung ohne Feld beträgt, von einer additiven, von $j$ unabhängigen Konstante abgesehen:

$$j(j+1)\left[c_1\frac{k_1^2 - k_2^2 + l^2 - {}^1/_4}{4k_1 r(l^2 - {}^1/_4)} + c_2\frac{k_2^2 - k_1^2 + l^2 - {}^1/_4}{4k_2 r(l^2 - {}^1/_4)}\right]. \qquad (1)$$

---

[1]) Dagegen werden wir in den anderen Grenzfällen, z. B. etwa „Relativität groß gegen Wechselwirkung" wohl wieder rationale $g$-Werte zu erwarten haben, die allerdings kaum durch die Landéschen Formeln dargestellt werden dürften.

[2]) E. Back (Ann. d. Phys. **76**, 317, 1925) macht zwar darauf aufmerksam, daß innerhalb der empirischen Fehler die $g$-Werte rational dargestellt werden können; die benutzte Darstellung weicht aber wesentlich von der bei anderen Spektren geltenden ab.

[3]) Hierfür sind in der von Russell und Saunders, l. c., beobachteten $pp'$-Serie bei Ca deutliche Anzeichen vorhanden.

Was die absoluten Werte der Intervalle anlangt, so können sie, wie bei den Dubletts, nur aus Schema II entnommen werden. Aber auch in Schema II ist eine einfache Bestimmung dieser Intervalle nicht ohne weiteres möglich. Denn das Problem der zwei Elektronen ist in gewisser Weise analog dem Problem eines Elektrons in einem starken äußeren Felde, und auch in einem starken äußeren Magnetfeld war es ja bei den Dubletts nicht möglich, die der Relativitätsgröße entsprechenden, vom Felde unabhängigen Teile der Aufspaltungswerte in Schema II zu beschreiben. Ein besonders einfacher Fall für das Problem der zwei Elektronen tritt jedoch ein, wenn ein Elektron sich in einer $s$-Bahn befindet; das ihm entsprechende Glied in Formel (1) fällt dann fort, das betreffende $s$-Elektron trägt naturgemäß zur Relativitätsaufspaltung nicht bei. Landé hat in diesem Falle die naheliegende Annahme versucht, daß die Differenz zwischen den äußersten Termen des Multipletts ($p_1 p_3$, $d_1 d_3 \ldots$) in Schema II als relativistisches Dublett gedeutet werden kann und hat dadurch Übereinstimmung mit der Erfahrung erzielt. Eine Aufklärung dieser Annahme scheint wohl nur möglich, wenn man auch den Fall: Relativität groß gegen die Wechselwirkungsenergie und die Übergänge zwischen den verschiedenen Fällen näher studiert hat. Macht man die Landésche Annahme, so erhält man eine Bestimmung der Konstanten $c_1$ und $c_2$. Bezeichnet man das relativistische Dublett der Elektronen mit $a_1$ bzw. $a_2$, so wird die Aufspaltung beim Triplett ($r = {}^3/_2$):

$$j(j+1)\left[a_1 \frac{k_1^2 - k_2^2 + l^2 - {}^1/_4}{8 k_1 (l^2 - {}^1/_4)} + a_2 \frac{k_2^2 - k_1^2 + l^2 - {}^1/_4}{8 k_2 (l^2 - {}^1/_4)}\right].$$

Schließlich ist es noch von Interesse, zu untersuchen, in welcher Weise die Multipletts höherer Stufe im Falle des Vorhandenseins mehrerer

| $l$ | Zwei äquivalente $s$-Elektronen | | Zwei äquivalente $p$-Elektronen [1]) | | Zwei äquivalente $d$-Elektronen | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Tripletts | Singuletts | Tripletts | Singuletts | Tripletts | Singuletts |
| ${}^1/_2$ | $\overset{0}{g = {}^0/_0}$ | | | $\overset{0}{g = {}^0/_0}$ | | $\overset{0}{g = {}^0/_0}$ |
| ${}^3/_2$ | | | $\overset{2\quad 1\quad 0}{g = {}^3/_2\ {}^3/_2\ {}^0/_0}$ | | $\overset{2\quad 1\quad 0}{g = {}^3/_2\ {}^3/_2\ {}^0/_0}$ | |
| ${}^5/_2$ | | | | $\overset{2}{g = 1}$ | | $\overset{2}{g = 1}$ |
| ${}^7/_2$ | | | | | $\overset{4\quad 3\quad 2}{g = {}^5/_4\ {}^{13}/_{12}\ {}^2/_3}$ | |
| ${}^9/_2$ | | | | | | $\overset{4}{g = 1}$ |

[1]) Das Vorhandensein des $p$-Tripletts bei zwei äquivalenten $p$-Bahnen scheint empirisch bestätigt bei Sauerstoff; hier haben wir zwar in Wirklichkeit eine noch

äquivalenter Elektronen vereinfacht werden. Pauli hat, l. c., eine einfache Regel innerhalb des Schemas II angegeben (vgl. S. 849), die gestattet, bei äquivalenten Bahnen gewisse $j$-Werte auszuschließen und die magnetischen Aufspaltungen bei starken Feldern für die übrigbleibenden $j$-Werte auszurechnen. Diese Kenntnis der magnetischen Aufspaltung bei starken Feldern gibt dann eindeutig auch die Bedeutung der übrigbleibenden $j$-Werte innerhalb des Schemas III und daraus die Multiplettstruktur und die Zeemaneffekte bei schwachen Feldern und kleiner Relativität. In unserem Falle zweier äquivalenter Elektronen folgt aus der Paulischen Regel die vorstehende Tabelle der vorhandenen $j$-Werte.

§ 4. Mehr als zwei äußere Elektronen. Gehen wir nun vom Falle zweier äußerer Elektronen zu dem mehrerer Valenzelektronen über, so lassen sich die Ergebnisse, die durch Zusammenwirken der drei Schemata I, II, III entstehen, leicht angeben. Die möglichen $j$-Werte und die Werte der magnetischen Aufspaltung bei starken Feldern folgen aus dem Verzweigungsprinzip des Schemas I ebenso, wie aus den beiden anderen Schemata. Die Seriensysteme werden durch einfache räumliche Quantelung der halbzahligen $k$-Werte gewonnen. Die Multipletts werden, solange die Relativität, d. h. also die Multiplettaufspaltung klein ist gegen die Wechselwirkung, durch die Landéschen Formeln charakterisiert, sind also „normale" Multipletts. Die zu diesen Multipletts gehörigen $r$-Werte entstehen durch stete „Verdopplung" bei Anlagerung eines neuen Elektrons, so daß wir für normale Multipletts zu dem schon von Laporte[1]) empirisch gefundenen Schema kommen.

| | Zahl der Valenzelektronen | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Mögliche normale Multipletts . . . | Dubletts | Singuletts<br>Tripletts | Dubletts<br>Quartetts | Singuletts<br>Tripletts<br>Quintetts | Dubletts<br>Quartetts<br>Sextetts |

größere Anzahl Valenzelektronen an das vorausgehende Edelgas angelagert. Aber es fehlen eben zwei $p$-Elektronen zur nächstfolgenden Edelgaskonfiguration; wegen der im Paulischen Schema enthaltenen Reziprozität der Ausbildung und Abschließung der Gruppen dürfte die betreffende Konfiguration daher äquivalent sein mit der im Text betrachteten.

[1]) O. Laporte, Naturw. **11**, 779, 1923.

Der Höchstwert des Rumpfimpulses $r$ ist durch die Zahl $N$ der nicht in einer abgeschlossenen Schale befindlichen Elektronen gegeben durch

$$r_{max} = \frac{N+1}{2}.$$

Der für diese normalen Multipletts in die $g$-Formel an Stelle des Landéschen $K$ eingehende Wert ist durch die oben definierte Quantenzahl $l$ gegeben und hat mit dem mechanischen $k$-Wert einer Elektronenbahn nichts zu tun. Dies scheint die Erklärung für die auffallende Tatsache zu sein, daß in den komplizierten Spektren der Eisengruppe sehr tiefe Terme mit großen Aufspaltungen auftreten, die einem sehr hohen Werte von $l$ entsprechen. Man kann ausrechnen, daß Elektronenbahnen, deren $k$ durch diesen hohen Wert gegeben wäre, überhaupt nicht in den Atomrest eindringen könnten, außerdem würden bekanntlich die aus den Multipletts bisher irrtümlich gefolgerten $k$-Werte der Systematik des periodischen Systems widersprechen. In Wirklichkeit ist eben der Wert von $l$ von dem wirklichen $k$-Wert der Elektronenbahn ganz verschieden. Nur wenn es sich um echte Multipletts erster Stufe (d. h. solche, bei denen im Atomrest nur $s$-Bahnen zum Impuls beitragen) handelt, stimmen $l$ und der $k$-Wert des äußeren Elektrons überein. Aus der Größe und der Aufspaltung der Terme mit hohem $l$ in der Eisengruppe dürfte man also direkt schließen können, daß wir es hier nicht mit echten Multipletts erster Stufe zu tun haben, sondern mit „normalen Multipletts“ (höherer Stufe).

§ 5. Anwendung des Korrespondenzprinzips. Die Anwendung des Korrespondenzprinzips zur Ableitung von Auswahlregeln und Intensitätsgesetzen ist nur möglich bei Benutzung eindeutiger mechanischer Modelle. Wenn es sich daher um die Berechnung der Intensitäten von Linien, die Sprüngen eines Elektrons entsprechen, handelt, so werden wir die Fourierentwicklung der Bewegung des Elektrons in demjenigen Schema zu untersuchen haben, in welchem das äußere Elektron eindeutig beschrieben wird, also in Schema I bzw. III. Man kommt dann zu den bekannten einfachen Auswahlregeln und Intensitätsschätzungen [1]), die in neuester Zeit durch die Anwendung von Summationsregeln zu exakten

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **5**, 231, 1921, § 5; A. Sommerfeld und W. Heisenberg, ebenda **11**, 131, 1922.

Gesetzen [1]) ausgebaut wurden. Insbesondere darf der Impuls $k$ des Elektrons nur nach $k \pm 1$ springen, während für $j$ die Sprünge

$$j \begin{cases} \nearrow j+1 \\ \rightarrow j \\ \searrow j-1 \end{cases}$$

erlaubt sind.

Um die Intensitäten von Linien zu schätzen, die Sprüngen von mehr als einem Elektron entsprechen, müssen wir die entsprechenden mechanischen Kopplungsschwingungen untersuchen. Betrachten wir zunächst ein verwandtes, einfacheres Problem: Auf das Elektron, dessen Bewegung durch eine Fourierreihe mit den Frequenzen $\omega_{n,k,j}$ dargestellt sein möge, falle äußeres, linear polarisiertes Licht von der Frequenz $\nu$. Kramers und der Verfasser [2]) haben untersucht, welche Kombinationsschwingungen zwischen $\nu$ und $\omega_{n,k,j}$ auftreten, und haben gefunden, daß alle Kombinationsschwingungen Frequenzen von der Form $\nu + \omega_{n,k,j} - \omega'_{n,k,j}$ besitzen, wo $\omega_{n,k,j}$ und $\omega'_{n,k,j}$ irgendwelche Frequenzen der ungestörten Bewegung bedeuten. Ihre Amplituden sind durch Produkte aus gewissen Differentialquotienten der zu $\omega_{n,k,j}$ bzw. $\omega'_{n,k,j}$ gehörigen Amplituden der ungestörten Bewegung gegeben. In der ungestörten Bewegung treten nun offenbar in der Fourierreihe für das elektrische Moment des Elektrons alle Oberschwingungen von $\omega_n$, aber von $\omega_k$ nur die Grundschwingung $\pm \omega_k$ auf. Daher haben alle Kombinationsschwingungen die Form

$$\nu + \omega_{n,j} \quad \text{oder} \quad \nu + \omega_{n,j} \pm 2\,\omega_k.$$

Die Kombinationsschwingungen entstehen also, wenn wir dieses Resultat gemäß der Quantentheorie deuten, durch Sprünge von $k$ um 0 oder um 2, Sprünge um 1 und um mehr als 2 kommen (bei den Kombinationsschwingungen) nicht vor. Da dieses Resultat eine große Ähnlichkeit mit dem empirischen Befund bei den $pp'$-Linien aufweist, wollen wir untersuchen, unter welchen Bedingungen es sich auf die Kombinationsschwingungen zweier oder mehrerer Elektronen überträgt.

Denken wir uns zunächst die vorkommenden Kombinationsschwingungen berechnet, die dem periodischen Teil der Wechselwirkungsenergie als Ansatz für die Störungsfunktion entsprechen. Die Fourierreihe dieser

---

[1]) S. Ornstein und K. Burger, ZS. f. Phys. **24**, 41 u. **29**, 241, 1924; S. Goudsmit und R. de L. Kronig, Naturw. **13**, 90, 1925; H. Hönl, ZS. f. Phys. **31**, 340, 1925; R. de L. Kronig, ebenda **31**, 885, 1925. A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzber. d. preuß. Akad. d. Wiss. 1925, S. 141.

[2]) H. A. Kramers und W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **31**, 681, 1925.

Wechselwirkung wird die Frequenzen aller Elektronen enthalten und wenn, wie dies in der klassischen Mechanik der Fall wäre, die Elektronenbahnen sich gegenseitig ineinander verschlingen und stark stören, so hätten wir mit allen denkbaren Kombinationsschwingungen zu rechnen. Dies Bild der klassischen Mechanik trifft aber jedenfalls für die Quantentheorie nicht zu; denn schon die Tatsache, daß die Bewegung der Elektronen „periodisch" ist, läßt auf weitgehende unmechanische Vereinfachungen schließen. Betrachten wir deshalb speziell die Bewegung eines bestimmten Elektrons; unter gewissen Bedingungen wird sich die obengenannte Störungsfunktion der Wechselwirkung entwickeln lassen nach Kugelfunktionen vom Abstand des Elektrons; das erste Glied dieser Entwicklung lautet offenbar $(\mathfrak{p}\,.\,\mathfrak{A})$, wo $\mathfrak{p}$ den Vektor des elektrischen Moments der ungestörten Elektronenbewegung und $\mathfrak{A}$ den Vektor der elektrischen Feldstärke der anderen Elektronen am Orte des Kernes bedeutet.

Die quantentheoretische Vereinfachung scheint nun darin zu bestehen, daß in der Quantenmechanik, unabhängig davon, ob in der klassischen Mechanik die Bedingungen für die Entwickelbarkeit erfüllt sind, und unabhängig von der Größe der höheren Glieder der betreffenden Kugelfunktionenreihe, das genannte erste Glied der Entwicklung alle anderen Glieder weit überwiegt. Diese Annahme hat eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Kosinusgesetz, das ja auch aussagt, daß in der Wechselwirkung das erste Glied einer Kugelfunktionenentwicklung weit überwiegt. Eine Begründung für diese quantentheoretische Vereinfachung läßt sich vom Standpunkt der Mechanik aus nicht geben.

Machen wir also die Annahme, daß diese Vereinfachung wirklich eintritt; dann erhalten wir in dieser Näherung dieselben Ergebnisse, wie bei der Kopplungswirkung zwischen Licht und einem Atom. Betrachtet man speziell die Störung eines bestimmten Elektrons, so findet man, daß sie zu Kopplungsschwingungen führt, bei denen für das betrachtete Elektron $k$ um 0 oder $\pm 2$. für irgend ein anderes Elektron $k$ um $\pm 1$ springt (da nur die Grundfrequenz $\pm \omega_k$ der anderen Elektronen und nicht ihre Multipla in der Fourierentwicklung von $\mathfrak{A}$ vorkommen); mehr als zwei Elektronen können gleichzeitig nicht springen. Da es gleichgültig ist, welches Elektron herausgegriffen wird, so gilt dieses Resultat allgemein.

Nach dieser störungstheoretischen Betrachtung kehren wir wieder zu den Spektra der Elemente mit mehreren Valenzelektronen zurück. Man wird nach Schema III fordern, daß die eben abgeleitete Auswahl-

regel für die mechanischen $k$-Werte der Elektronen gilt [1]): **Wenn zwei Elektronen gleichzeitig springen, so ändert sich das $k$ des einen Elektrons um $\pm 1$, das $k$ des anderen um 0 oder $\pm 2$.**

Ferner wird für den wirklichen Gesamtimpuls $j$ des Atoms als einer eindeutigen mechanischen Größe die Auswahlregel

$$j \begin{cases} \nearrow j+1 \\ \rightarrow j \\ \searrow j-1 \end{cases}$$

gelten müssen.

Endlich wird man aus Schema III schließen, daß im Falle normaler Multipletts (Relativität klein gegen Wechselwirkung) $l$, das sich ja in Schema III wie $j$ verhält, derselben Auswahlregel gehorcht, wie $j$, nämlich [2])

$$l \begin{cases} \nearrow l+1 \\ \rightarrow l \\ \searrow l-1 \end{cases} .$$

---

[1]) Ebensowenig wie das Kosinusgesetz wird man allerdings diese Auswahlregel als exaktes Gesetz ansprechen dürfen. Bei den komplizierteren Spektren müssen wir auf Abweichungen vorbereitet sein.

[2]) Anm.: Laporte (ZS. f. Phys. **23**, 135, 1924) hat noch eine empirische Regel aufgestellt, nach der jedes Spektrum in zwei Teilsysteme (die „gestrichenen" und die „ungestrichenen" Terme) geteilt werden kann, von denen jedes unter sich nach der Regel $\Delta l = \pm 1$ kombiniert, während bei Kombinationen zwischen gestrichenen und ungestrichenen Termen $\Delta l = 0$ ist. [Jedenfalls muß im letzteren Falle oft auch $\Delta l = \pm 2$ zugelassen werden (vgl. die Messungen von Russell und Saunders, l. c.; Laporte, ZS. f. Phys. **26**, 1, 1924)]. Diese Laportesche Regel ist eine einfache Folge des Auswahlprinzips für $k$, wenn man zunächst zuläßt, daß allgemein $l$ bei Kombination zwischen gestrichenen nnd ungestrichenen Termen um beliebige gerade, bei Kombinationen innerhalb der Systeme um beliebige ungerade Zahlen springen kann. Denn man braucht als ungestrichenes System nur alle Terme zu wählen, für welche

$$l + \sum_1^N k_i \equiv \frac{N+1}{2} \pmod 2$$

(die Summe über $i$ bedeutet Summe über alle Elektronen, ihre Anzahl sei $N$), als gestrichenes alle, für die

$$l + \sum_1^N k_i \equiv \frac{N-1}{2} \pmod 2.$$

Dann folgt die oben erwähnte Auswahlregel für $l$ daraus, daß $\sum_1^N k_i$ stets nur um ungerade Zahlen springen kann. Der Einteilung in gestrichene und ungestrichene Terme dürfte also keine physikalische Bedeutung zukommen, wenn sie auch empirisch für die Entwirrung komplizierter Spektren wesentlich ist.

Doch wird man, wenn die Relativität nicht mehr klein ist, auf Abweichungen von dieser Regel (ebenso etwa wie auf Abweichungen von der Intervallregel) gefaßt sein müssen [1]).

Damit ist die Reihe der mechanisch eindeutigen Größen erschöpft. Empirisch scheint noch eine Auswahlregel für $r$ zu bestehen

$$r \begin{cases} \nearrow r+1 \\ \rightarrow r \\ \searrow r-1 \end{cases}$$

Eine Ableitung für dieses Gesetz kann man zunächst korrespondenzmäßig nicht geben.

Schlußbemerkungen. Es dürfte kaum nötig sein, den vorläufigen und in vieler Beziehung unbefriedigenden Charakter der Formulierung des Multiplettproblems, der in der vorliegenden Arbeit versucht ist, zu betonen. Obwohl die quantentheoretischen Gesetze der Wechselwirkung der Elektronen im Atom sich zweifellos durch große Einfachheit auszeichnen, scheint es zurzeit jedoch keinen anderen Weg zur Deutung dieser Gesetze zu geben, als den über modellmäßige Bilder symbolischer Bedeutung, bei denen diese Einfachheit kaum genügend zum Ausdruck kommt.

Der amerikanischen Stiftung International Education Board, die meinen Aufenthalt in Kopenhagen ermöglichte, sei an dieser Stelle der herzlichste Dank ausgesprochen.

Kopenhagen, Univers. Inst. for teoretisk Fysik, 4. April 1925.

[1]) Die hier auftretenden Intensitätsfragen werden ausführlich behandelt in einer im Erscheinen begriffenen Arbeit von R. d. L. Kronig.

# Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz.

Von **A. Predwoditelew** in Moskau.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 6. Mai 1925.)

1. Es wird theoretisch der Zusammenhang zwischen der Fluoreszenzausbeute und dem Mittelwert der Energie eines Resonators aufgestellt. 2. Weiter werden Vergleichsresultate der Theorie mit den Versuchsergebnissen von S. Wawilow mit Fluorescein-, Rhodamin- und Eosinlösungen angeführt.

In einer Reihe von Experimentalgebieten wurde gezeigt, daß in fluoreszierenden Lösungen ein Abklingen der Fluoreszenz mit der Zunahme der Konzentration zu beobachten ist.

S. Wawilow hat diese Erscheinung in Fluorescein-, Rhodamin- und Eosinlösungen eingehend studiert[1]). Es wurde von ihm die interessante Eigentümlichkeit des Abklingens der Fluoreszenz in Abhängigkeit von der Konzentration der oben erwähnten Stoffe nachgewiesen: nämlich: die Fluoreszenz klingt nur von einer gewissen kritischen Konzentration an ab und solange diese Konzentration nicht erreicht ist, bleibt die Intensität des Fluoreszenzlichtes praktisch konstant.

Zur Beschreibung dieser Erscheinung hat S. Wawilow eine empirische Formel vorgeschlagen, die nur eine gewisse Verallgemeinerung der Formel von F. Perrin vorstellt[2]), jedoch umfaßt auch diese Formel, ebenso wie die von Perrin, bei weitem nicht das ganze Versuchsmaterial.

In vorliegender Arbeit sind Betrachtungen mitgeteilt, die zu einer mathematischen Formulierung führen, welche die experimentellen Tatsachen völlig deckt.

§ 1. Es sei irgend ein fluoreszierender Stoff gegeben. Die Energie, welche er absorbiert, kann im allgemeinen teils in Fluoreszenz, teils in Wärme übergehen, teils kann sie zur Dissoziation des Stoffes, wenn solche stattfindet, verbraucht werden. Es ist zu bemerken, daß die elektrische Leitfähigkeit vieler Farbstoffe bei der Belichtung vergrößert wird. Im speziellen ändert sich bei der Belichtung die Leitfähigkeit von Rhodamin und Eosin, mit welchen S. Wawilow gearbeitet hat. In der Literatur findet man über diese Frage sich widersprechende Angaben, welche wahrscheinlich nicht durch die Meßmethodik, sondern durch den Charakter des zu untersuchenden Stoffes selbst bedingt sind. Die oben erwähnten Farbstoffe sind unstabil: verschiedene Arten von Rhodaminen

[1]) S. Wawilow, ZS. f. Phys. **31**, 750, 1925.
[2]) F. Perrin, C. R. **178**, 1978, 1924; ebenda S. 2252, 1924.

und Eosinen können sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden, jedoch identisch im optischen Sinne bleiben.

Es sei mit $\alpha$ die Fluoreszenzausbeute bezeichnet, dann gilt augenscheinlich folgende Gleichung:

$$\alpha dE = dE - dE_1 - dE_2. \tag{A}$$

Mit $dE$ ist die ganze, während der Zeit $dt$ absorbierte Energie, mit $dE_1$ die in Wärme verwandelte und mit $dE_2$ die im Stoffe während desselben Zeitintervalls zur Dissoziationsarbeit verbrauchte Energie bezeichnet.

a) Die Dissoziation unter Wirkung des Lichtes kann man als einen photochemischen Prozeß betrachten. Dann muß folgender Ausdruck, welcher das van 't-Hoff-Lasarewsche Gesetz ausspricht, gelten:

$$-\frac{dN}{dt} = p \cdot E(1 - e^{-kN}), \tag{1}$$

wo $N$ die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit der Lösung bedeutet. Wenn durch $r$ die für das Zerspalten eines Moleküls verbrauchte Arbeit bezeichnet wird, so kann man der Gleichung (1) folgende Gestalt geben:

$$-\frac{d\,rN}{dt} = pr E(1 - e^{-kN}) \tag{2}$$

oder, was einleuchtend ist:

$$dE_2 = \gamma E(1 - e^{-kc})dt, \tag{3}$$

$c$ bedeutet hier die Konzentration des Stoffes. Im Falle schwacher Konzentrationen kann man die Gleichung (3) folgendermaßen schreiben:

$$dE_2 = \gamma kc \cdot E dt. \tag{4}$$

b) Die Energie $dE_1$ wird in Wärme nach folgendem Schema verwandelt: Es bedeute $U$ den Mittelwert der Energie eines Moleküls des fluoreszierenden Stoffes vor der Belichtung, d. h. wenn das Molekül noch im Gleichgewicht mit der Temperaturstrahlung ist. Nach der Belichtung wird sich der Mittelwert $U$ um die Größe

$$\frac{\partial U}{\partial T} dT$$

ändern.

Diese Änderung geht auf Kosten der Energie $dE_1$, weshalb folgender Ausdruck gilt:

$$dE_1 = q \frac{\partial U}{\partial T} dT = C_v dT. \tag{5}$$

Die Größe $q \dfrac{\partial U}{\partial T}$ hat die Bedeutung der Wärmekapazität des Moleküls des fluoreszierenden Stoffes bei konstantem Volumen. Wenn man

annimmt, daß die Temperaturerhöhung proportional der Helligkeit des einfallenden Lichtes und der Zeit geht, d. h. daß

$$dT = \beta E dt$$

ist, so geht der Ausdruck (5) in

$$dE_1 = \beta C_v E dt \tag{6}$$

über.

Mit Hilfe der Gleichungen (6) und (4) kann man jetzt der Ausgangsgleichung (A) folgende Form geben:

$$\alpha dE = dE - \beta C_v E dt - \gamma E c dt \,.\, k$$

oder

$$\alpha \frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{E} = \frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{E} - \beta C_v - \gamma C \,.\, k$$

und weiter, weil die Größe $\frac{dE}{dt} \cdot \frac{1}{E}$ proportional dem Absorptionskoeffizienten ist,

$$\alpha k = k - \beta_1 C_v - \gamma_1 c k,$$

oder endlich

$$\alpha = 1 - \beta_0 C_v - \gamma_0 c. \tag{B}$$

Es bleibt noch die Frage zu beantworten, was für eine Funktion der Konzentration die Größe $C_v$ darstellt, um die Formel (B) zur Interpretation des Experiments anwenden zu können.

§ 2. Die Quantentheorie erlaubt diese Funktion aufzufinden. Jedoch muß man dabei die Existenz einer dominierenden Schwingungszahl annehmen und den Zusammenhang derselben mit der Anzahl aller in der Volumeneinheit vorhandenen Resonatoren aufstellen. Diese Annahmen sind nicht ohne weiteres einleuchtend. Deswegen habe ich einen anderen Weg eingeschlagen. Die Bewegungen im Molekül oder Atom müssen mit den Gesetzen der Temperaturstrahlung übereinstimmen. Die natürlichste Annahme nach der klassischen Theorie wird die sein, daß die Ausstrahlung des Atoms oder Moleküls durch die Temperaturstrahlung kompensiert wird oder, was dasselbe ist, durch die Strahlung der Atome oder Moleküle, welche sich in der Nachbarschaft des zu betrachenden Atoms befinden.

Die elektromagnetische Strahlung, welche von jedem Atom oder Molekül ausgeht, wirkt anregend auf die Bewegungen in den benachbarten Atomen oder Molekülen. Jedoch müssen diese Anregungen solcher Art sein, daß die statistische Harmonie des Temperaturstrahlungsfeldes ungestört bleibt.

Die Methode, mit deren Hilfe man den Charakter der erwähnten gegenseitigen Einwirkungen der Atome oder Moleküle in vielen Fällen beschreiben kann und welche in dieser Frage als entscheidend anzusehen ist, ist im wesentlichen die folgende:

Wir wollen uns ein Molekül des fluoreszierenden Stoffes aus einem positiv und einem negativ geladenen Gebilde bestehend vorstellen. Dies Molekül soll nach dem Modell eines Wasserstoffatoms gebaut sein. Jedes von diesen beiden geladenen Gebilden des Moleküls beschreibt seine eigene Bahn, welche durch die Gesamtheit aller wirkenden Kräfte bestimmt wird. Bei geringen Bewegungsstörungen der Bestandteile des Moleküls geben diese Kräfte Anlaß zum Auftreten einer quasielastischen Kraft. Einem Beobachter, welcher mit einem Koordinatensystem fest verbunden ist, dessen Anfangspunkt längs der Bahn des geladenen Gebildes des Moleküls gleitet, und zwar so, daß eine der Achsen des Koordinatensystems mit der Richtung der Bewegungsgeschwindigkeit zusammenfällt, wird dieses Gebilde unbeweglich erscheinen. Jede kleine Störung in der Bewegung des Gebildes relativ zu diesem Koordinatensystem wird sich in Schwingungen nach den Gesetzen einer quasielastischen Kraft kundgeben.

Die Bewegungsgleichung des geladenen Gebildes in diesem Koordinatensystem unter der Wirkung der störenden Kraft $E$ bezüglich irgend einer Achse, wird folgendermaßen geschrieben:

$$\frac{d^2 U_i}{dt'^2} + \nu_0^2 U_i = \frac{e}{m} E_i \, (i = x, y, z). \tag{7}$$

Diese Gleichung folgt aus den Galilei-Newton-Lorentzschen Transformationen, welche die Maxwellschen Gleichungen (bis auf Größen erster Ordnung) invariant lassen.

Folglich unterscheidet sich die Gleichung (7) von der Dispersionsgleichung der klassischen Theorie nur durch die Einführung der Lorentzschen Ortszeit $t'$. Die Zeit in einem beweglichen Koordinatensystem wird mit der Zeit in einem unbeweglichen System durch die Relation verknüpft:

$$t' = t - \frac{(\varrho v)}{c^2}. \tag{8}$$

Hier ist $(\varrho v)$ das skalare Produkt des Radiusvektors $\varrho$, welcher die Entfernung des Anfangspunktes des festen Koordinatensystems von dem Anfangspunkt des beweglichen angibt, mit der Geschwindigkeit $v$ des geladenen Gebildes, $c$ ist die Lichtgeschwindigkeit.

Den Anfangspunkt des festen Koordinatensystems muß man so wählen, daß die ebene Welle, die vom Anfangspunkt dieses Koordinaten-

systems in der Richtung des Radiusvektors $\varrho$ voranschreitet und die Anfangsphase Null hat, dieselbe Wirkung auf das geladene Gebilde ausübt, wie eine Welle, welche von den Molekülen ausgeht, die um den Vektor $\varrho$ verteilt sind.

Durch diese Annahme, welche als ein mathematischer Kunstgriff zu betrachten ist, wird der Versuch gemacht, den Einfluß der Phasen der von den Resonatoren entsandten Wellen auf den Charakter des Temperaturstrahlungsfeldes in Rechnung zu ziehen.

Die Integration der Gleichung (7) führt unter der Annahme, daß die störende ebene Welle durch $E_0 e^{i\nu t}$ ausgedrückt wird, zu folgender Relation für die Verschiebung des geladenes Gebildes in der $i$-Richtung:

$$U_i = C_1 e^{i\nu_0 t'} + C_2 e^{-i\nu_0 t'} + \frac{e}{m} \cdot \frac{E_{0i}}{\nu_0^2 - \nu^2} e^{i\nu t'}. \tag{9}$$

Um dem wahren Bilde der Bewegungsstörung des geladenen Gebildes näher zu kommen, muß man entweder eine sehr rasche Rotation des Poyntingschen Vektors der ebenen Welle oder die Existenz von ebenen Wellen in allen Richtungen postulieren. Eine solche Annahme folgt aus der gleichmäßigen Raumverteilung der Moleküle.

Wenn man aus der Gleichung (9) die Ortszeit eliminiert und die obige Annahme ins Auge faßt, kann man den folgenden Mittelwert für die Verschiebung $U_i$ des geladenen Gebildes erhalten:

$$\overline{U_i} = C_1 \frac{Sna_0}{a_0} e^{i\nu_0 t} + C_2 \frac{Sna_0}{a_0} e^{-i\nu_0 t} + \frac{e}{m} \cdot \frac{E_{0i}}{\nu_0^2 - \nu^2} \cdot \frac{Sna}{a} e^{i\nu t}, \tag{10}$$

wo

$$a = \frac{v\varrho v}{C^2} \qquad a_0 = \frac{v_0 \varrho v}{C^2}$$

gesetzt ist.

Der Ausdruck (10) bestimmt die Schwingungen des Gebildes um die Bahn seiner ungestörten Bewegung. Im Falle der Resonanz, die bei Temperaturgleichgewicht eintreten kann, vereinfacht sich dieser Ausdruck; denn um einen unendlich großen Wert von $\overline{U_i}$ auszuschließen, muß man annehmen:

$$Sna_0 = Sna = 0. \tag{11}$$

Die Lösung der letzten Gleichung wird

$$\frac{v_0 \varrho v}{C^2} = n\pi \qquad n = 1, 2, 3 \ldots \tag{12a}$$

oder

$$\nu_0 = n \frac{\pi C^2}{\varrho v}. \tag{12b}$$

So haben im Falle des Temperaturgleichgewichtes die Schwingungszahlen der Resonatoren den Charakter von Obertönen.

Die Gleichung (12b) dient als Ausgangspunkt bei der Beschreibung der Versuchsergebnisse von S. Wawilow; ich habe sie auch bei der Deutung der Versuchsergebnisse, die wir gemeinschaftlich mit Netschajewa[1]) erhalten haben, angewendet.

§ 3. Nehmen wir an, daß das zu betrachtende geladene Gebilde eine Kreisbahn beschreibt, deren Umlauf mit der Schwingungszahl $\nu_0$ zusammenfällt. Dann erhalten wir aus (12b) folgende Gleichung, wenn $R$ den Halbmesser der Bahn bezeichnet:

$$v^2 = n\frac{\pi C^2 R}{\varrho}. \tag{13}$$

Daraus erhalten wir, wenn wir mit der Masse $M$ des geladenen Gebildes multiplizieren, und durch 2 dividieren, folgenden Ausdruck für die lebendige Kraft des Gebildes:

$$\frac{Mv^2}{2} = n\frac{\pi C^2 RM}{\varrho}.$$

Ein gleicher Ausdruck gilt für die lebendige Kraft des entgegengesetzt geladenen Gebildes, nämlich

$$\frac{M_1 v_1^2}{2} = m\frac{\pi C^2 R_1 M_1}{\varrho}.$$

Wenn wir diese beiden Ausdrücke summieren, erhalten wir folgende Relation für die ganze Rotationsenergie des fluoreszierenden Moleküls:

$$T = (n+m)\frac{\pi C^2 A}{\varrho}, \tag{14}$$

wo $A = R_1 M_1 = RM$ ist und $(n+m)$ eine ganze Zahl bedeutet, die alle Werte von Eins bis Unendlich durchläuft.

So wird die lebendige Kraft der Rotationsbewegung des Moleküls ein Vielfaches einer gewissen Konstanten, wenn man $\varrho$ als unveränderlich für den gegebenen eingetretenen Zustand betrachtet.

Wir nehmen an, daß diese Mannigfaltigkeit der lebendigen Kraft zwischen den Molekülen nach dem Maxwellschen Gesetz verteilt ist. Dann kann man leicht den Mittelwert für die Rotationsenergie des fluoreszierenden Moleküls erhalten. Er wird folgendermaßen ausgedrückt:

$$U = \frac{a}{e^{\frac{a}{T}} - 1} = \frac{1}{\alpha}\cdot\frac{b}{\left[e^{\frac{b}{T}} - 1\right]}, \tag{15}$$

wo $a = \dfrac{\pi \cdot c^2 A}{\varrho}$ und $b = \dfrac{a}{\alpha}$ bedeuten.

[1]) A. Predwoditelew und N. Netschajewa, ZS. f. Phys. **29**, 332, 1924.

Wenn wir (15) mit der Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit multiplizieren und nach $T$ differentieren, so erhalten wir

$$C_v = q\left(\frac{b}{T}\right)^2 \frac{e^{\frac{b}{T}}}{\left(e^{\frac{b}{T}}-1\right)^2}. \tag{16a}$$

Oder, wenn $\frac{b}{T} = \frac{\pi c^2 A}{\alpha \varrho T} = \frac{\varepsilon}{\varrho}$ gesetzt wird,

$$C_v = q\left(\frac{\varepsilon}{\varrho}\right)^2 \frac{e^{\frac{\varepsilon}{\varrho}}}{\left(e^{\frac{\varepsilon}{\varrho}}-1\right)^2}. \tag{16b}$$

§ 4. Die Größe $\varrho$ kann von der Temperatur und der Dichtigkeit der Molekülverteilung abhängen. In unseren oben zitierten Untersuchungen[1]) über den Photostrom und die photochemischen Reaktionen in dünnen Schichten, wurde folgende Abhängigkeit der Größe $\varrho$ von der Dichtigkeit der Verteilung des aktiven Stoffes gefunden

$$\varrho = A \,.\, \mathrm{tg\,hip}.\, kc.$$

Für schwache Konzentrationen, wie im Falle der flüssigen Lösungen, kann man $\varrho$ in diesem Ausdruck als proportional der Konzentration betrachten, d. h.

$$\varrho = k_1 c. \tag{17}$$

Jetzt kann man dem Ausdruck (16 b) leicht die folgende Form geben:

$$C_v = q\left(\frac{\Theta}{c}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{c}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{c}}-1\right)^2}, \tag{18}$$

wenn man $\Theta = \frac{\varepsilon}{k_1}$ setzt.

§ 5. Die gesuchte Funktion $C_v$ ist nun gefunden. Wenn man sie in den Ausdruck (B) des § 1 einsetzt, so erhält man:

$$\alpha = 1 - \beta_0 q\left(\frac{\Theta}{c}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{c}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{c}}-1\right)^2} - \gamma_0 C$$

oder, etwas umgeformt,

$$\alpha = 1 - \beta\left(\frac{\Theta}{c}\right)^2 \frac{e^{\frac{\Theta}{c}}}{\left(e^{\frac{\Theta}{c}}-1\right)^2} - \gamma C. \tag{C}$$

---

[1]) A. Predwoditelew und N. Netschajewa, l. c.

Die Identität (*C*) ist auf die Bearbeitung der Beobachtungsresultate anwendbar.

Bei näherer Betrachtung der Versuchsergebnisse von S. Wawilow[1]) von diesem Standpunkt aus, hat sich ergeben, daß in Fluoresceinlösungen

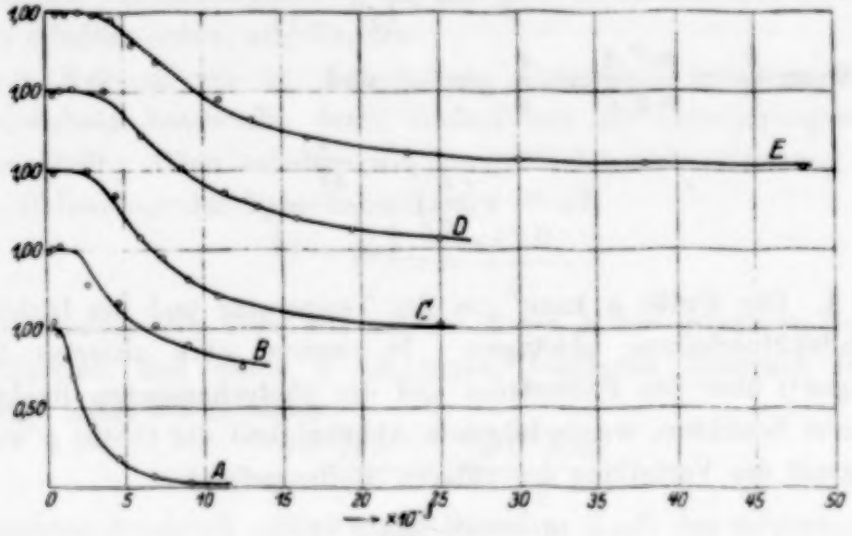



Fig. 1.

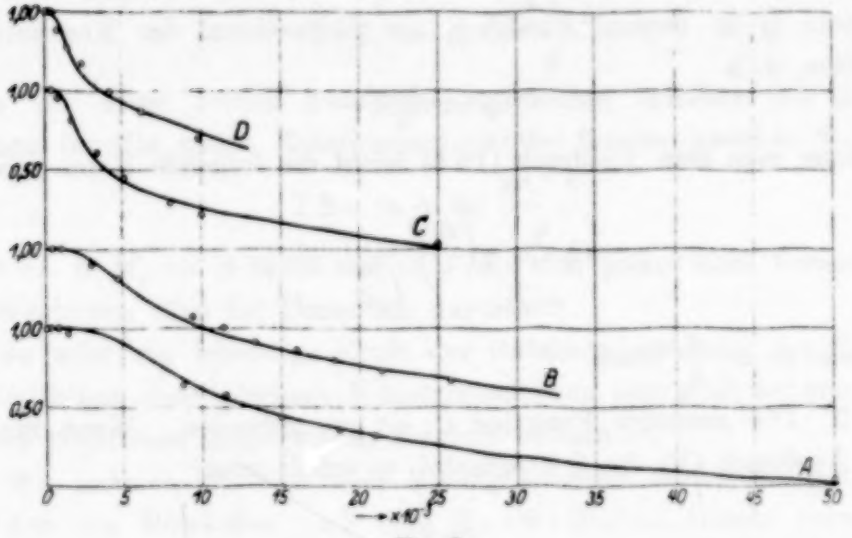



Fig. 2.

Dissoziationsprozesse nicht stattfinden, daß aber in Rhodamin- und Eosinlösungen solche zu beobachten sein müssen.

Zwischen den widersprechenden Beobachtungsresultaten von Nichols und Merritt[2]) einerseits und von Goldmann[3]) andererseits, entscheidet

[1]) S. Wawilow, l. c.
[2]) E. F. Nichols und E. Merritt, Phys. Rev. **19**, 415, 1904.
[3]) A. Goldmann, Ann. d. Phys. **27**, 449, 1908.

die hier auseinandergesetzte Theorie zugunsten der beiden erst erwähnten Forscher. In § 1 wurde eine mögliche Ursache der negativen Resultate der Goldmannschen Versuche mit Eosin angedeutet.

In solcher Weise fällt, wenn die Dissoziationsprozesse fehlen. das letzte Glied auf der rechten Seite der Gleichung (C) heraus, und wir

Tabelle 1.

| Fluorescein in Wasser $v = 6{,}7$; $\beta = 1$ | | | | Fluorescein in Glycerin $v = 14$; $\beta = 0{,}78$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ | $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ |
| 17,5 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 11,5 | 0,98 | 1,00 | − 0,02 |
| 41,8 | 1,04 | 1,00 | + 0,04 | 36 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 66 | 0,96 | 0,99 | − 0,03 | 84 | 1,02 | 1,00 | + 0,02 |
| 112 | 0,81 | 0,89 | − 0,08 | 260 | 0,78 | 0,90 | − 0,12 |
| 157 | 0,69 | 0,70 | − 0,01 | 460 | 0,66 | 0,63 | + 0,03 |
| 200 | 0,57 | 0,58 | − 0,01 | 690 | 0,52 | 0,47 | + 0,05 |
| 282 | 0,39 | 0,38 | + 0,01 | 900 | 0,40 | 0,39 | + 0,01 |
| 460 | 0,18 | 0,17 | + 0,01 | 1240 | 0,26 | 0,30 | − 0,04 |
| 680 | 0,07 | 0,07 | 0,00 | — | — | — | — |
| 910 | 0,04 | 0,04 | 0,00 | — | — | — | — |

| Fluorescein in Isobutylalkohol $v = 21$; $\beta = 1{,}06$ | | | | Fluorescein in Methylalkohol $v = 28$; $\beta = 1$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ | $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ |
| 37 | 0,98 | 1,00 | − 0,02 | 37 | 0,97 | 1,00 | − 0,03 |
| 260 | 1,00 | 0,98 | + 0,02 | 85 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 447 | 0,84 | 0,80 | + 0,04 | 175 | 1,01 | 1,00 | + 0,01 |
| 600 | 0,58 | 0,58 | 0,00 | 374 | 1,00 | 0,96 | + 0,04 |
| 740 | 0,45 | 0,44 | + 0,01 | 610 | 0,72 | 0,73 | − 0,01 |
| 900 | 0,31 | 0,31 | 0,00 | 860 | 0,51 | 0,51 | 0,00 |
| 1090 | 0,205 | 0,215 | − 0,01 | 1130 | 0,36 | 0,35 | + 0,01 |
| 2500 | 0,035 | 0.02 | + 0,015 | 1340 | 0,27 | 0,27 | 0,00 |
| — | — | — | — | 1590 | 0,20 | 0,20 | 0,00 |
| — | — | — | — | 1940 | 0,13 | 0,14 | − 0,01 |
| — | — | — | — | 2500 | 0,07 | 0,08 | − 0,01 |

| Fluorescein in Äthylalkohol $v = 28$; $\beta = 1$ | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ | $C \cdot 10^5$ | $\alpha_v$ Versuch | $\alpha_t$ Theorie | $\alpha_v - \alpha_t$ |
| 58 | 0,98 | 1,00 | − 0,02 | 1100 | 0,45 | 0,41 | + 0,04 |
| 120 | 0,98 | 1,00 | − 0,02 | 1300 | 0,32 | 0,31 | + 0,01 |
| 210 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 1660 | 0,21 | 0,215 | − 0,005 |
| 300 | 0,98 | 0,99 | − 0,01 | 2300 | 0,11 | 0,12 | − 0,01 |
| 420 | 0,95 | 0,94 | + 0,01 | 3000 | 0,071 | 0,065 | + 0,006 |
| 550 | 0.79 | 0,83 | − 0,04 | 3800 | 0,048 | 0,048 | 0,000 |
| 700 | 0,68 | 0,70 | − 0,02 | 4800 | 0,021 | 0,030 | − 0,009 |

bekommen eine Relation, die sehr gut durch die Versuchsergebnisse von S. Wawilow für Fluoresceinlösungen bestätigt wird. In Tabelle 1 sind die Vergleichsresultate der Versuchsergebnisse und der Theorie zusammengestellt, und die Fig. 1 illustriert sie graphisch. Verhältnismäßig große Abweichungen der theoretischen Werte von den experimentell gefundenen im Falle der Fluoresceinlösungen in Glycerin werden nicht durch die Unvollständigkeit der Theorie erklärt, sondern durch die Ungenauigkeit der Versuche, auf welche S. Wawilow selbst hinweist.

In Tabelle 2 und Fig. 2 ist ein Vergleich der Versuchsergebnisse und der Formel (C) für Eosin- und Rhodaminlösungen gegeben. Die Übereinstimmung der Theorie mit dem Experiment ist eine mehr als befriedigende, wenn auch zu bedauern ist, daß Beobachtungen mit den genannten Lösungen allzu spärlich sind.

Tabelle 2.

| Rhodamin B extra in Aceton $\vartheta = 30$; $\beta = 0{,}62$; $\gamma = 0{,}75$ | | | | Rhodamin B extra in Methylalkohol $\vartheta = 20$; $\beta = 0{,}50$; $\gamma = 1{,}35$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c \cdot 10^5$ | $a_v$ Versuch | $a_t$ Theorie | $a_v - a_t$ | $c \cdot 10^5$ | $a_v$ Versuch | $a_t$ Theorie | $a_v - a_t$ |
| 8,8 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 45 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 35 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 100 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 80 | 1,00 | 1,00 | 0,00 | 300 | 0,90 | 0,935 | − 0,035 |
| 146 | 0,97 | 1,00 | − 0,03 | 470 | 0,81 | 0,81 | 0,00 |
| 880 | 0,64 | 0,675 | − 0,035 | 940 | 0,57 | 0,53 | + 0,04 |
| 1150 | 0,57 | 0,555 | + 0,015 | 1140 | 0,50 | 0,46 | + 0,04 |
| 1500 | 0,43 | 0,445 | − 0,015 | 1330 | 0,41 | 0,41 | 0,00 |
| 1870 | 0,35 | 0,365 | − 0,015 | 1600 | 0,36 | 0,34 | + 0,02 |
| 2100 | 0,32 | 0,32 | 0,00 | 1840 | 0,29 | 0,295 | − 0,005 |
| 5000 | 0,04 | 0,01 | + 0,03 | 2150 | 0,23 | 0,245 | − 0,015 |
| — | — | — | — | 2580 | 0,16 | 0,18 | − 0,02 |

| Eosin S in Wasser $\vartheta = 8$; $\beta = 0{,}61$; $\gamma = 1{,}5$ | | | | Eosin Cl in Wasser $\vartheta = 5$; $\beta = 0{,}77$; $\gamma = 2{,}8$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $c \cdot 10^5$ | $a_v$ Versuch | $a_t$ Theorie | $a_v - a_t$ | $c \cdot 10^5$ | $a_v$ Versuch | $a_t$ Theorie | $a_v - a_t$ |
| 35 | 1,00 | 1,09 | 0,00 | 2,3 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 82 | 0,95 | 0,99 | − 0,04 | 14 | 1,00 | 1,00 | 0,00 |
| 170 | 0,81 | 0,83 | − 0,02 | 37 | 1,00 | 0,99 | + 0,01 |
| 340 | 0,61 | 0,56 | + 0,05 | 81 | 0,88 | 0,94 | − 0,06 |
| 510 | 0,45 | 0,43 | + 0,02 | 145 | 0,77 | 0,77 | 0.00 |
| 800 | 0,29 | 0,315 | − 0,025 | 244 | 0,67 | 0,61 | + 0,06 |
| 1000 | 0,22 | 0,265 | − 0,045 | 420 | 0,49 | 0,47 | + 0,02 |
| 2500 | 0,036 | 0,015 | + 0,021 | 620 | 0,37 | 0,375 | − 0,005 |
| — | — | — | — | 980 | 0,20 | 0,24 | − 0,04 |

## Zusammenfassung.

1. Es wurde der Zusammenhang der Fluoreszenzausbeute mit der Größe $C_v$, welche als spezifische Wärme bei konstantem Volumen der aktiven Moleküle angesehen werden kann, und der Dissoziationsarbeit der Moleküle aufgestellt.

2. Es wurde eine Methode der Berechnung der mittleren Energie eines Resonators auf Grund nicht-quantentheoretischer Annahmen angegeben.

3. Des weiteren wurde eine mathematische Formel mitgeteilt, welche die experimentellen Resultate vollständig wiedergibt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des physikalischen Laboratoriums des Moskauer wissenschaftlichen Instituts, Herrn Prof. Akademiker P. P. Lasarew, für das Interesse, das er meiner Arbeit gewidmet hat, meinen besten Dank auszusprechen.

Moskau, April 1925.

# Die statistische Verteilungsfunktion in der Strahlungs- und Atomwärmetheorie.

Von E. Császár in Budapest.

(Eingegangen am 11. Mai 1925.)

Erwiderung auf das von Schrödinger gegen meine Arbeiten erhobene Bedenken und Kritik desselben. Es zeigt sich, daß die Grundlagen meiner Rechnungen richtig sind. Die Folgerungen der von Schrödinger vorgeschlagenen Verteilungsfunktion sind auch im Einklang mit der Erfahrung.

Herr Schrödinger hat in dieser Zeitschrift[1]) gegen die von mir in meinen Arbeiten über die Strahlungstheorie und spezifische Wärme angewendete Statistik Bedenken erhoben. Vor allem bemerke ich, daß dieses Bedenken nicht neu ist. Vor mehr als zehn Jahren hat E. Bauer[2]) im Journal de physique genau denselben Einwand gegen die Arbeit von J. de Boissoudy[3]) vorgebracht, der schon durch J. de Boissoudy[4]) diskutiert wurde. Eine kurze Bemerkung über diese Polemik habe ich auch schon im Jahre 1918 in meiner Dissertation gemacht, welche in meiner Arbeit über die Strahlungstheorie zitiert wurde. Einen Hinweis auf die obengenannten Arbeiten findet man in der kurzen Arbeit von Schrödinger nicht.

1. Es ist nicht näher begründet, warum Schrödinger meine Ergebnisse über die spezifische Wärme einatomiger fester Körper „höchst befremdend“ findet. Die Arbeiten berühmter Forscher beweisen nämlich, daß es genügt, nur bei dem absoluten Nullpunkt eine Abweichung von den klassischen Gesetzen anzunehmen [Nullpunktsenergie für die linearen Oszillatoren[5]), Nullpunktsstrahlung im freien Äther[6]) usw.], um mit der Erfahrung übereinstimmende Ergebnisse zu erhalten. Dasselbe kann man auch erwarten, wenn eine geeignete Diskontinuität in der Umgebung des absoluten Nullpunkts angenommen wird. Und diese Hypothese bedeutet ziemlich viel. Es ist z. B. beim Diamant für eine Temperatur von etwa 300° abs. (Zimmertemperatur) und für die mit der Grenzfrequenz schwingenden Atome

$$\frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T} = \frac{1843}{300} = \text{rund } 6,$$

[1]) ZS. f. Phys. **25**, 173, 1924.
[2]) E. Bauer, Journ. de phys. (5) **3**, 641, 1913.
[3]) J. de Boissoudy, ebenda, S. 385.
[4]) Ebenda, S. 649.
[5]) A. Einstein und O. Stern, Ann. d. Phys. **40**, 551, 1913.
[6]) W. Nernst, Verh. d. D. Phys. Ges. **18**, 83, 1916.

also die Zahl der Oszillatoren im untersten Gebiet $(0 - \varepsilon)$ nach meiner Verteilungsfunktion:

$$N_0^{(\nu_m)} = N^{(\nu_m)} (1 - e^{-6}) = 0{,}997 \ldots N^{(\nu_m)}.$$

Also die genannten Oszillatoren sind beinahe alle im diskontinuierlichen Gebiet. Überhaupt ist bei den meisten untersuchten reinen Metallen für Zimmertemperatur der größte Teil der mit der Grenzfrequenz schwingenden Atome in den untersten Gebieten. Aber die Schwingungszahl des größeren Teils aller Atome ist auch nicht weit entfernt von der Grenzfrequenz, weil die Zahl der in ein Intervall $\Delta\nu$ fallenden Schwingungen proportional mit $\nu^2$ ist. Also ist mein Ergebnis auch nach dieser kurzen Erwägung als wahrscheinlich dargestellt.

Untersuchen wir jetzt, wie kommt man zu den von mir benutzten Verteilungsfunktionen. Der erste Weg ist die Variation der Konstante des Maxwellschen Verteilungsgesetzes, der zweite ist die Anwendung der Gesetze der statistischen Mechanik.

2. Nach dem ersten Verfahren verändert man die im Maxwellschen Verteilungsgesetz vorkommende Konstante im Sinne der von mir gewählten Hypothese. Nach Schrödinger ist die neue Konstante $(A)$ im ganzen sich von 0 bis $\infty$ erstreckenden Energiegebiet gültig. Mit der Nebenbedingung $N = \text{const}$ erhält man:

$$N = NA\varepsilon \sum_{m=0}^{n} e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} + NA \int_{(n+1)\varepsilon}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Nach Ausführung der Rechnungen folgt dann:

$$A = \frac{1}{kT} \left\{ \frac{\varepsilon}{kT} \frac{1 - e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}}{1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}} + e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}} \right\}^{-1}.$$

Wir wollen die klassischen Gesetze, also auch das Verteilungsgesetz über der kritischen Grenze $[(n+1)\varepsilon]$ formelmäßig festhalten, also die Konstante nur unter der kritischen Grenze im Sinne der Quantenemissionshypothese verändern. Dann erhält man:

$$N = NA\varepsilon \sum_{0}^{n} e^{-\frac{m\varepsilon}{kT}} + \frac{N}{kT} \int_{(n+1)\varepsilon}^{\infty} e^{-\frac{E}{kT}} dE.$$

Der Wert der Konstante $A$ für das diskontinuierliche Gebiet ist

$$A = \frac{1}{\varepsilon} \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)$$

und für das kontinuierliche Gebiet bleibt

$$A = \frac{1}{kT}.$$

Die Konstanten $A$ wurden hier mit der einzigen Nebenbedingung $N = \text{const}$ bestimmt. Die strengen Bedingungen eines Gleichgewichtszustandes haben wir nicht angewandt. Jetzt nachträglich beweisen wir, daß mit der von mir gewählten Verteilung — noch dazu genommen, daß immer nur ein einziges $\varepsilon$-Quantum (nicht die ganze Energie des Oszillators) emittiert wird — ein Gleichgewichtszustand erhalten bleibt, d. h. daß die von dem Oszillatorensystem in der Zeiteinheit absorbierte Energie gleich der emittierten ist.

Die unter der kritischen Grenze in der Zeit $dt$ absorbierte Energie ist

$$E_{a_1} = \alpha\, dt \sum_0^n N_m = \alpha\, dt\, N\left(1 - e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right) = N\left(1 - e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right) dE,$$

wo $\alpha$ die in der Zeiteinheit absorbierte Energie bedeutet. Die emittierte Energie ist:

$$E_{e_1} = \varepsilon \sum_0^n N_m \frac{dE}{\varepsilon} = N\left(1 - e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right) dE.$$

Die Wahrscheinlichkeit der Emission in den kritischen Zeitpunkten bei Gleichgewichtszustand ist gleich 1. Statt $dt$ könnte man auch die Zeiteinheit einführen.

Die über der kritischen Grenze absorbierte und emittierte Energie ist

$$E_{a_2} = E_{e_2} = N e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}} \frac{3\nu^3}{16\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{C_n^2 \sin^2 \gamma_n}{\nu^3}\, dt\ ^1).$$

Wie man sieht, ist

$$E_{a_1} + E_{a_2} = E_{e_1} + E_{e_2},$$

also entspricht die gewählte Verteilung einem stationären Gleichgewichtszustand.

3. Die statistisch-mechanische Begründung der Verteilungsfunktion kann auf zwei Weisen geschehen. Erstens berücksichtigt man die diskontinuierlich und kontinuierlich wirkenden Oszillatoren alle als ein einziges System und bestimmt die Gleichgewichtsverteilung. In diesem Falle kommen endliche und infinitesimale Wahrscheinlichkeitsgebiete gleichzeitig vor, obwohl in der gewöhnlichen statistischen Mechanik

---

[1]) M. Planck, Wärmestrahlung, 1. Aufl., S. 121.

immer nur Gebiete derselben Art vorhanden sind. In diesem Sinne behandelt Schrödinger die Frage.

Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist die Entropie:

$$S = -Nk \sum_0^\infty w_m \log \frac{w_m}{p_m}.$$

Dem Maximum der Entropie entspricht ganz allgemein die Verteilung

$$w_m = \frac{p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}}{\sum_0^\infty p_m e^{-\frac{\varepsilon_m}{kT}}},$$

wo die $p_m$ die relativen „statistischen Gewichte" für die einzelnen Wahrscheinlichkeitsgebiete bedeuten. Gleich große Gebiete sind a priori gleich wahrscheinlich, also sind die relativen Gewichte in diesem Falle gleich 1. Schrödinger hat angenommen, daß im Falle meiner Hypothese $p_m$ für die endlichen Elementargebiete gleich 1, für die infinitesimalen Gebiete gleich $\frac{dE}{\varepsilon}$ ist. (Das ist der Sinn seiner Erörterungen.) Aber diese Annahmen führen nicht zu seiner Verteilungsfunktion. Und zwar erhält man, wenn man noch bemerkt, daß die mittlere Energie in den endlichen Gebieten $(m + \frac{1}{2})\varepsilon$ und in den infinitesimalen $E$ ist, für die Zahl der Oszillatoren in einem infinitesimalen Intervall $(dE)$ des diskontinuierlichen Gebiets:

$$dN_m = NAe^{-\left(m+\frac{1}{2}\right)\frac{\varepsilon}{kT}} dE$$

und für das kontinuierliche Gebiet

$$dN = NAe^{-\frac{E}{kT}} dE,$$

wo

$$A = \frac{1}{kT}\left\{\frac{\varepsilon}{kT}\,\frac{1-e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}}{1-e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}}\,e^{-\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{kT}} + e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right\}^{-1}$$

ist.

Bei Schrödinger kommt der Faktor $e^{-\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{kT}}$ weder in dem Ausdruck für $dN_m$, noch in dem für $A$ vor. Wenn man mit meiner Hypothese zu den von ihm vorgeschlagenen Formeln gelangen wollte, so müßte man als relative Gewichtsfunktion in den infinitesimalen Gebieten

$$e^{-\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{kT}}\,\frac{dE}{\varepsilon}$$

wählen, worin $T$ explizite vorkommt. Also hat Schrödinger eben denselben Schritt getan, welcher ihm zu seiner Kritik Veranlassung gegeben hatte. Mit dem relativen Gewicht $\frac{dE}{\varepsilon}$ gelangt man nur mit der Hypothese der diskontinuierlichen Absorption und Emission ($\bar{\varepsilon}_m = m\varepsilon$) zu den Formeln von Schrödinger.

Zweitens kann man die unter der kritischen Grenze und die darüberliegenden Oszillatoren als zwei verschiedene Systeme behandeln und die dem Maximum der Entropie entsprechende Verteilung aufsuchen. Nehmen wir an, daß die Zahl der Oszillatoren unter der kritischen Grenze (diskontinuierliches Gebiet) $N_d$ und über dieser (kontinuierliches Gebiet) $N_c$ ist, also

$$N_d + N_c = N.$$

Die Entropie ist dann

$$S = N_d s_d + N_c s_c,$$

wo $s_d$ und $s_c$ die mittleren Entropien der einzelnen Oszillatoren bedeuten. Nach dem Boltzmannschen Prinzip ist

$$S = N_d\left(-k\sum_{m=0}^{\infty} w_{md}\log\frac{w_{md}}{p_{md}}\right) + N_c\left(-k\sum_{m=0}^{\infty} w_{mc}\log\frac{w_{mc}}{p_{mc}}\right),$$

wo das Gewicht $p_{md}$ und auch $w_{md}$ über der kritischen Grenze, $p_{mc}$ und $w_{mc}$ unter der kritischen Grenze Null ist; in den übrigen Gebieten ist $p_{md} = 1$ und $p_{mc} = dh$. Weiter haben wir

$$w_{md} = \frac{N_{md}}{N_d} \quad \text{und} \quad w_{mc} = \frac{N_{mc}}{N_c}.$$

Die Nebenbedingungen sind

$$N_d\sum_{0}^{n} w_{md} + N_c\sum_{n+1}^{\infty} w_{mc} = N$$

und

$$N_d\sum_{0}^{n} \bar{\varepsilon}_{md}\, w_{md} + N_c\sum_{n+1}^{\infty} \bar{\varepsilon}_{mc}\, w_{mc} = U,$$

wo $U$ die ganze Energie des Systems bedeutet.

Die Bedingung des Gleichgewichtszustands ist $\delta S = 0$ mit den Nebenbedingungen $\delta N = 0$ und $\delta U = 0$, wo auch $N_d$ und $N_c$ zu variieren sind. Wenn $\alpha$ und $\beta$ zwei Lagrangesche Multiplikatoren bedeuten, so erhält man nach Ausführung der Rechnungen:

$$\log w_{md} + 1 + \alpha + \beta\,\bar{\varepsilon}_{md} = 0$$

und

$$\log w_{mc} + 1 + \alpha + \beta\,\bar{\varepsilon}_{mc} = 0.$$

Für die Verteilungsdichten erhält man die folgenden Formeln:

$$w_{md} = \frac{e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{md}}}{\sum_{0}^{n} e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{md}}} \quad \text{und} \quad w_{mc} = \frac{e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{mc}}}{\sum_{n+1}^{\infty} e^{-\beta \bar{\varepsilon}_{mc}}}.$$

Die mittleren Entropien sind leicht als Funktionen der mittleren Energien $u_d$ und $u_c$ zu berechnen. Nach der klassischen Thermodynamik ist dann

$$\frac{\partial s_d}{\partial u_d} = \frac{\partial s_c}{\partial u_c} = \frac{1}{T} = \beta k,$$

also ist

$$\beta = \frac{1}{kT}.^{1})$$

$N_d$ ist willkürlich zu wählen und $N_c$ ist damit bestimmt. Nehmen wir an, daß im thermischen Gleichgewicht bei der Temperatur $T$

$$N_d = N\left(1 - e^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}\right) \quad \text{und} \quad N_c = Ne^{-\frac{(n+1)\varepsilon}{kT}}$$

sind.

Substituieren wir diese Werte für $\beta$, $N_d$ und $N_c$ in die Ausdrücke $w_{md}$ und $w_{mc}$ und bemerken wir, daß in den endlichen Wahrscheinlichkeitsgebieten $\bar{\varepsilon}_{md} = (m + \frac{1}{2})\varepsilon$ und in den infinitesimalen $\bar{\varepsilon}_{mc} = E$, so erhalten wir diejenigen Verteilungsfunktionen, welche ich benutzt habe.

Die Oszillatoren $N_d$ und $N_c$ können noch als zwei im ganzen Energiegebiet $(0 - \infty)$ diskontinuierlich bzw. kontinuierlich wirkende Systeme behandelt werden. Die Verteilungsfunktionen sind ähnlich dem hier mitgeteilten Verfahren zu bestimmen. Für die mittlere Energie eines Oszillators ergibt sich derselbe Wert in beiden Fällen.

4. Ich möchte mich noch mit den Schlußworten Schrödingers beschäftigen. Er sagt, daß er die Berechnung der Strahlungs- und Atomwärmeformel mit der Benutzung seiner Verteilungsfunktion nicht ausgeführt hat und bemerkt: „Daß die quantitative Übereinstimmung mit Debyes Formel, also mit der Erfahrung bestehen bleibt, halte ich für unwahrscheinlich." Gegenüber dieser Behauptung bestätige ich, daß ich die genannten Rechnungen, welche nicht sehr umständlich sind, ausgeführt und die Übereinstimmung mit der Erfahrung durchaus be-

[1]) In diesen Formeln kommt nicht die ganze Energie und Entropie des Systems vor, welcher Umstand eine Einschränkung der klassischen Gesetze bedeutet. Nach Kenntnis der ganzen Energie des Systems kann auch die Entropie annähernd in der gewöhnlichen Weise berechnet werden.

friedigend gefunden habe. Ich skizziere hier nur den Gang dieser Rechnungen.

a) Bei der Berechnung der Atomwärmeformel habe ich jene Verteilungsfunktion angewendet, welche mit Benutzung der Schrödingerschen Gewichtsfunktion aus meiner Hypothese folgt. Das stimmt nämlich mit der von Schrödinger mitgeteilten Funktion nicht genau überein. Erstens habe ich $n = 0$ gewählt, was allgemein annehmbare Ergebnisse liefert; dann habe ich $n = 1$ gesetzt, d. h. das diskontinuierliche Energiegebiet erstreckt sich von 0 bis $2\varepsilon$. Für die mittlere Energie eines Oszillators erhält man in diesem Falle:

$$\bar{U} = \frac{\frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2}{kT}\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}}+3\right)e^{\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{kT}} + 2\varepsilon + kT}{\frac{\varepsilon}{kT}\left(e^{\frac{\varepsilon}{kT}}+1\right)e^{\frac{1}{2}\frac{\varepsilon}{kT}}+1}.$$

Wenn $T = 0$ ist, so erhält man für $\bar{U}$ die Nullpunktsenergie:

$$\lim_{T=0}\bar{U} = \frac{\varepsilon}{2} \quad \text{und für } T=\infty, \quad \lim_{T=\infty}\bar{U} = kT.$$

Aus diesem Ausdruck für die mittlere Energie eines Oszillators erhält man nach dem bekannten Verfahren die Atomwärmeformel:

$$\frac{C_v}{C_\infty} = \frac{12}{x^3}\left\{\int_0^x \frac{\frac{1}{3}\xi^4(e^\xi+3)e^{\frac{\xi}{2}} + 2\xi^3 + \xi^2}{\xi(e^\xi+1)e^{\frac{\xi}{2}}+1}\,d\xi - \frac{\frac{1}{3}x^5(e^x+3)e^{\frac{x}{2}} + 2x^4 + x^3}{4\left[x(e^x+1)e^{\frac{x}{2}}+1\right]}\right\} \text{(Sch)},$$

wo

$$x = \frac{h\nu_{max}}{kT} = \frac{\Theta}{T} \quad \text{und} \quad \xi = \frac{h\nu}{kT}$$

ist.

Leider gelang es mir nicht, die Integration auszuführen und für die spezifische Wärme eine bequemere Formel anzugeben. Doch kann die Formel mit der Erfahrung verglichen werden, wenn der Wert des Integrals näherungsweise durch mechanische Quadratur berechnet wird. Diese mechanische Quadratur ist nur im Gebiet 0 bis 5 (für $x$) notwendig, weil im Falle $x > 5$ der Integrand sich auf eine integrierbare Funktion reduziert.

Vor allem bemerke ich, daß die obige Formel bei tiefen Temperaturen (bei großen Werten von $x$) das $T^3$-Gesetz von Debye befriedigt, und zwar ist der Wert der Konstante ungefähr 79 (bei Debye 77,9). Wenn sich das diskontinuierliche Gebiet von 0 bis $\varepsilon$ erstreckt, wird diese

Konstante gleich ungefähr 106. — Es ist leicht einzusehen, daß bei hohen Temperaturen (bei kleinen Werten von $x$ bzw. $\xi$)

$$\frac{C_v}{C_\infty} = 1$$

ist, also entspricht die obige Formel auch in diesem Grenzfall der Erfahrung.

Die folgende Tabelle zeigt die Debyeschen (2. Kolonne), die durch die Schrödingersche (Sch) (3. Kolonne) und die durch meine frühere Formel (II) berechneten (4. Kolonne) Werte:

Tabelle 1.

| $x$ | $\frac{C_v}{C_\infty}$ (D) | $\frac{C_v}{C_\infty}$ (Sch) | $\frac{C_v}{C_\infty}$ (II) |
|---|---|---|---|
| 1 | 0,952 | 0,956 | 0,946 |
| 2 | 0,825 | 0,828 | 0,809 |
| 4 | 0,503 | 0,514 | 0,495 |
| 5 | 0,369 | 0,376 | 0,364 |
| 10 | 0,075 8 | 0,077 2 | 0,075 2 |
| 20 | 0,009 74 | 0,009 91 | 0,009 66 |
| 40 | 0,001 22 | 0,001 24 | 0,001 21 |

Die Übereinstimmung der Daten dieser Tabelle miteinander ist durchaus befriedigend. Also kann ich behaupten, daß meine Hypothese auch noch mit Hilfe der Schrödingerschen Gewichtsfunktion zum richtigen Ergebnis führt. Nur der Vorzug — eine endliche Formel für die spezifische Wärme zu haben — ging wegen der Form der Integranden verloren. Ich spreche meinen besten Dank dem Herrn Assistenten St. Szmertnik für seine freundliche Hilfe bei der Berechnung dieser Tabelle aus.

b) Es ist noch zu untersuchen, ob man mit der Schrödingerschen Gewichtsfunktion auch eine brauchbare Strahlungsformel erhalten kann. Dazu nimmt man an, daß nur die Energiewerte $0, \varepsilon, \ldots, n\varepsilon$ ein von 0 verschiedenes relatives Gewicht (1), und die infinitesimalen Gebiete das relative Gewicht $\frac{dE}{\varepsilon}$ haben. Dann erhält man nach dem Verfahren von P. Ehrenfest die Strahlungsformel. Wenn eine sogenannte „Reizschwelle“ für die Oszillatoren (d. h. das diskontinuierliche Gebiet dehnt sich von 0 bis $\varepsilon$ aus) angenommen wird, so ergibt sich die Ehrenfestsche Strahlungsformel:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1 + \frac{kT}{h\nu}}{\frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1},$$

welche im Falle sehr großer Frequenzen nicht in die Wiensche Formel übergeht. Wenn aber angenommen wird, daß die Oszillatoren sich in den untersten zwei Gebieten diskontinuierlich verhalten, erhält man die folgende Formel:

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{\frac{h\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}} + 2 + \frac{kT}{h\nu}}{\frac{h\nu}{kT}\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1\right) e^{\frac{h\nu}{kT}} + 1}.$$

Wenn hier $\nu$ sehr groß ist, so folgt

$$u_\nu = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad \text{(Wiensche Strahlungsformel).}$$

Im anderen Grenzfall ($T$ sehr groß) ist

$$u_\nu = \frac{8\pi k\nu^2 T}{c^3} \quad \text{(Rayleighsche Strahlungsformel).}$$

Im Zwischengebiet ist die Abweichung von der Planckschen Formel relativ die größte zwischen $x = 1$ und 2.

Ich schließe meine Erörterungen mit der Behauptung, daß meine Verteilungsfunktion ohne logische Schwierigkeiten brauchbar ist und zu Werten führt, die mit der Erfahrung gut übereinstimmen. Wird die Gewichtsverteilung von Schrödinger zugrunde gelegt, so erhält man gleichfalls annehmbare Formeln.

# Zur Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums.

Von **M. Bronstein** in Kiew.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 12. Mai 1925.)

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß die extreme Quantenauffassung der Lichterscheinungen auf Grund der Erhaltungssätze der Energie und des Impulses zu einem kleinen Korrektionsglied in der Einsteinschen $h\nu$-Beziehung für die scharfe Grenze des kontinuierlichen Röntgenspektrum: führt; und zwar hängt dieses Korrektionsglied von dem Winkel zwischen den Röntgenstrahl- und Kathodenstrahlrichtungen ab.

Die Comptonsche Entdeckung[1]) der Wellenlängenzunahme bei der Zerstreuung der Röntgenstrahlen hat zu einer glänzenden Bestätigung der Lichtquantentheorie und der mit ihr eng verbundenen Forderung der Energie- und Impulserhaltung bei elementaren Strahlungsakten geführt. Auch einige andere Erscheinungen (z. B. der Dopplereffekt) erwiesen sich der Erklärung vom Standpunkt dieser „Nadelstrahlungstheorie" leicht zugänglich[2]). Aus den Schwierigkeiten aber, welche der extremen Quantentheorie auf vielen anderen Gebieten entgegentreten, können wir schließen, daß die wichtige Frage unentschieden bleibt, ob diese Quantenauffassung der Wirklichkeit entspricht oder sie vielmehr nur eine bequeme Arbeitshypothese ist, welche bei der Beschreibung einer engen Klasse der Erscheinungen von Nutzen ist. Auf jeden Fall muß man aus den beiden Theorien (Wellentheorie und Quantentheorie) eine möglichst große Zahl Folgerungen ziehen; ihr Vergleich mit den Erfahrungen kann zu einer endgültigen Lösung der Frage nach der Natur des Lichts oder mindestens zur genaueren Bestimmung der Gültigkeitsgrenzen verschiedener Lichtauffassungen führen. Der Zweck meines Artikels ist, eine solche Folgerung aus der Lichtquantentheorie zu entwickeln.

Wir gehen von der Vorstellung aus, daß die Ausstrahlung des kontinuierlichen Röntgenspektrums beim Zusammenwirken der Kathodenstrahlelektronen mit den Atomen der Antikathode immer in der Form der Lichtquanten stattfindet, wobei die Frequenz des emittierten Quantums durch die Bohrsche $h\nu$-Beziehung, seine Richtung durch den Impulssatz bestimmt ist. Wir nehmen dabei an, daß die größte Frequenz des emittierten Quantums einem besonderen Falle entspricht, wenn das auf-

[1]) A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923; Phil. Mag. **46**, 897, 1923; Phys. Rev. **22**, 409, 1923. P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923.

[2]) A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1. Kap., § 7. Braunschweig 1924. E. Schrödinger, Phys. ZS. **23**, 301, 1922.

fallende Kathodenstrahlelektron beim Zusammenwirken mit einem Antikathodenatom seine ganze kinetische Energie verliert; diese Annahme ist plausibel und kann daher ohne weitere Schwierigkeiten gemacht sein. Der Energiesatz lautet für den Fall, daß das auffallende Elektron seine ganze Energie verliert

$$mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}-1\right)=h\nu+Mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}-1\right),$$

wo $m$ die Ruhmasse des Elektrons, $M$ die Ruhmasse des Antikathodenatoms ist, $\beta$ das Verhältnis der Geschwindigkeit des Kathodenstrahlelektrons vor dem Zusammenstoß zur Lichtgeschwindigkeit, $\beta_1$ das Verhältnis der Antikathodenatomgeschwindigkeit nach dem Zusammenstoß zur Lichtgeschwindigkeit, $h$ die Plancksche Konstante, $c$ die Lichtgeschwindigkeit und $\nu$ die Grenzfrequenz des kontinuierlichen Röntgenspektrums bedeutet. Die kinetische Energie des Antikathodenatoms vor dem betrachteten Elementarprozeß (Energie der Wärmebewegung), kann gegen die Energie des auffallenden Elektrons völlig vernachlässigt sein.

Aus der Bedingung, daß die vektorielle Summe der Bewegungsgrößen des Quantums und des Antikathodenatoms nach dem Zusammenstoß der Bewegungsgröße des Elektrons vor dem Zusammenstoß gleich ist, können wir schließen, daß die drei Vektoren komplanar sind. Projizieren wir diese Vektoren auf die Richtung des Impulses des Quantums, d. h. auf die Richtung des Röntgenstrahls, so finden wir

$$\frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\Theta=\frac{h\nu}{c}+\frac{M\beta_1 c}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\cos\Theta_1,$$

wo $\Theta$ der Winkel zwischen dem Impuls des Elektrons vor dem Elementarprozeß und dem Impuls des Quantums ist, d. h. zwischen der Röntgenstrahlrichtung und der fortgesetzten Kathodenstrahlrichtung, und $\Theta_1$ den Winkel zwischen dem Impuls des Antikathodenatoms nach dem Zusammenstoß und dem Impuls des Quantums bedeutet.

Projizieren wir die drei Vektoren auf eine Gerade, welche in ihrer Ebene senkrecht zum Röntgenstrahl läuft, so erhalten wir die dritte Gleichung

$$\frac{m\beta c}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\Theta=\frac{M\beta_1 c}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\sin\Theta_1.$$

Aus diesen drei Gleichungen haben wir die Größen $\Theta_1$ und $\beta_1$ zu eliminieren. Der Kürze halber führen wir folgende Bezeichnungen ein: die Größe $\frac{M}{m}$, welche mehrere Tausend beträgt, nennen wir $\mu$, das Ver-

hältnis $\frac{h\nu}{mc^2}$ nennen wir $\alpha$. Dann erhalten wir folgende Gleichungen:

Eine Energiegleichung

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 = \alpha + \mu\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} - 1\right) \tag{1}$$

und zwei Impulsgleichungen

$$\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\Theta = \alpha + \frac{\mu\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\cos\Theta_1, \tag{2}$$

$$\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\sin\Theta = \frac{\mu\beta_1}{\sqrt{1-\beta_1^2}}\sin\Theta_1. \tag{3}$$

Indem wir aus den Gleichungen (2) und (3) den Winkel $\Theta_1$ eliminieren erhalten wir

$$\frac{\mu^2\beta_1^2}{1-\beta_1^2} = \frac{\beta^2}{1-\beta^2} + \alpha^2 - \frac{2\alpha\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\Theta$$

oder

$$\frac{1}{1-\beta_1^2} = 1 + \frac{1}{\mu^2}\left(\frac{1}{1-\beta^2} - 1 + \alpha^2 - \frac{2\alpha\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}\cos\Theta\right). \tag{4}$$

Aus der Energiegleichung (1) erhellt

$$\frac{1}{\sqrt{1-\beta_1^2}} = 1 + \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 - \alpha\right)$$

oder

$$\frac{1}{1-\beta_1^2} = 1 + \frac{2}{\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 - \alpha\right) + \frac{1}{\mu^2}\left(\frac{1}{1-\beta^2} + 1 + \alpha^2 - \frac{2}{\sqrt{1-\beta^2}} - \frac{2\alpha}{\sqrt{1-\beta^2}} + 2\alpha\right).$$

Indem wir diese letzte Formel mit der Formel (4) vergleichen, erhalten wir eine lineare Gleichung für die Unbekannte $\alpha$, deren Lösung ist

$$\alpha = \frac{\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right)\left(1 - \frac{1}{\mu}\right)}{1 + \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) - \frac{1}{\mu}\frac{\beta\cos\Theta}{\sqrt{1-\beta^2}}}. \tag{5}$$

Indem wir die Grenzfrequenz $\nu$ wieder einführen und die bekannte Formel

$$eV = mc^2\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) \tag{6}$$

berücksichtigen, d. h. die kinetische Energie des Elektrons gleich dem Produkt aus seiner Ladung $e$ und der Röhrenspannung $V$ setzen, so erhalten wir aus (5) die endgültige Formel

$$h\nu = eV \frac{1 - \frac{1}{\mu}}{1 + \frac{1}{\mu}\left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1\right) - \frac{1}{\mu}\frac{\beta\cos\Theta}{\sqrt{1-\beta^2}}}. \tag{7}$$

Diese Formel weicht von der üblichen $h\nu = eV$ nur durch den Faktor ab, der sehr wenig von 1 verschieden ist (weil $\mu$ eine sehr große Zahl ist). Indem wir zu der Grenzwellenlänge $\lambda$ übergehen, finden wir eine einfachere Formel

$$\lambda = \frac{ch}{eV}\left\{1 + \frac{1}{\mu - 1}\sqrt{\frac{1-\beta}{1+\beta}} + \frac{2\beta}{(\mu-1)\sqrt{1-\beta^2}}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right\}. \tag{8}$$

Wir müssen also erwarten, daß die kleinste Wellenlänge in der spektralen Zerlegung eines engen Röntgenstrahlenbündels nicht nur von der Röhrenspannung, sondern auch von dem Winkel $\Theta$ zwischen diesem Strahlenbündel und der fortgesetzten Kathodenstrahlrichtung und von dem Antikathodenmaterial abhängt (wir setzen voraus, daß die Antikathode aus einem reinen chemischen Element besteht; die Zahl $\mu$ ist dem Atomgewicht der Antikathode proportional). Indem wir den Winkel $\Theta$ ändern, findet also die Verschiebung der kurzwelligen Röntgenspektrumsgrenze statt. Mit zunehmendem Winkel $\Theta$ schreitet die Spektralgrenze zu größeren Wellenlängen fort. Den Unterschied der Grenzwellenlängen, welche dem Winkel $\Theta = 0$ bzw. dem Winkel $\Theta = 180^0$ entsprechen, nennen wir „Betrag des erwarteten Effektes“. Dieser Unterschied beträgt

$$\Delta\lambda = \frac{ch}{eV}\frac{2\beta}{(\mu-1)\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{9}$$

Mit Rücksicht auf (6) können wir dafür schreiben

$$\Delta\lambda = \frac{2h}{(\mu-1)mc}\sqrt{1 + \frac{2mc^2}{eV}}. \tag{10}$$

Aus der Formel erhellt, daß der Betrag des erwarteten Effektes mit abnehmender Röhrenspannung und mit abnehmendem Atomgewicht der Antikathode zunimmt. Dieses Ergebnis veranschaulichen wir durch die Figur, welche die Abhängigkeit der Größe $\Delta\lambda$ von der Kilovoltzahl für den Fall einer Kohlenstoffantikathode (Diamantantikathode) darstellt[1]).

[1]) Eine solche Diamantantikathode wurde z. B. von P. Lukirski in seiner Arbeit über weiche Röntgenstrahlen benutzt (ZS. f. Phys. **22**, 351, 1924).

Der Betrag des Effektes wird in der Figur als Ordinate aufgetragen und in X.-E. ausgedrückt. Indem wir für $h$, $e$, $m$ und $\mu$ die folgenden Werte

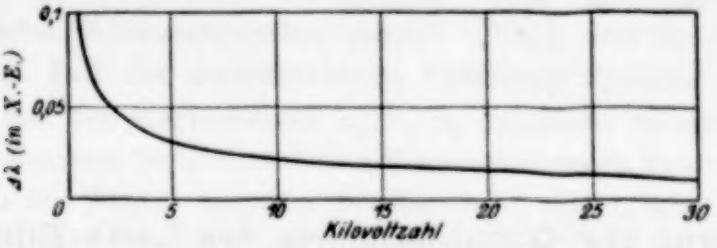



Fig. 1.

annehmen: $h = 6{,}55 \cdot 10^{-27}$ erg. sec, $e = 1{,}591 \cdot 10^{-20}$ el.-magn. CGS-Einheiten, $m = 0{,}899 \cdot 10^{-27}$ g, $\mu = 12 \dfrac{1{,}649 \cdot 10^{-24}}{0{,}899 \cdot 10^{-27}} = 22\,011$, können wir leicht die Tabelle berechnen.

| Kilovolt | 0,5 | 1 | 1,5 | 2 | 2,5 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Betrag des Effektes (in X.-E.) | 0,100 | 0,070 | 0,058 | 0,050 | 0,045 | 0,041 | 0,035 |

| Kilovolt | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | ∞ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Betrag des Effektes (in X.-E.) | 0,032 | 0,022 | 0,018 | 0,016 | 0,014 | 0,013 | 0,0022 |

Wir sehen also, daß der erwartete Effekt sehr klein ist. Wenn man diesen Effekt experimentell nachweisen will, muß man alle möglichen Mittel anwenden, um den Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda$ zu vergrößern. Man muß die Antikathode aus einem Material mit kleinem Atomgewicht konstruieren, man muß kleine Spannungen und daher Vakuumspektrographen und Kristalle mit großer Gitterkonstante verwenden; man muß endlich dafür sorgen, daß der Winkel $\Theta$ zwischen Röntgenstrahl und Kathodenstrahl in großem Bereich variiert werden kann; dabei muß die Röhrenspannung sehr konstant sein. Die Ergebnisse dieser Erfahrungen können ein wertvolles Argument für oder wider die Nadelstrahlungstheorie liefern.

Zusammenfassung. Die quantentheoretische Betrachtung der Elementarprozesse bei der Ausstrahlung des kontinuierlichen Röntgenspektrums führt uns zu dem Schluß, daß die scharfe Grenze des Spektrums sich nach größeren Wellenlängen verschiebt, wenn der Winkel zwischen dem Röntgenstrahl und der fortgesetzten Kathodenstrahlrichtung zunimmt. Dieser Effekt ist äußerst klein ($< 0{,}1$ X.-E.); die Frage nach seiner Realität kann nur durch sehr genaue Messungen gelöst werden.

Kiew, Januar 1925.

# Bemerkung zur Quantentheorie des Laue-Effektes.

Von **M. Bronstein** in Kiew.

(Eingegangen am 12. Mai 1925.)

Es wird in diesem Artikel auf Grund der Debye-Comptonschen Theorie der Röntgenstrahlenzerstreuung gezeigt, daß die Duanesche Quantenvorschrift der Beugung der Röntgenstrahlen in Kristallgittern mit den von Hjalmar experimentell gefundenen Abweichungen von der Braggschen Reflexionsformel im Widerspruch steht.

Der Laue-Effekt beim Durchgang der Röntgenstrahlen durch Kristalle besteht bekanntlich darin, daß die von den Kristallatomen zerstreuten (gebeugten) Strahlen nur in gewissen diskreten Richtungen eine hinreichende Intensität besitzen, um auf die photographische Platte wirken zu können. Wenn wir auf dem Standpunkt der Quantentheorie stehen wollen, müssen wir annehmen, daß diese Richtungen in gewissem Sinne gequantelt sind, d. h. durch gewisse Quantenbedingungen aus der zweifach-unendlichen kontinuierlichen Mannigfaltigkeit der Zerstreuungsrichtungen herausgegriffen und als einzige erlaubte Zerstreuungsrichtungen postuliert sind. Diese Richtungsquantelung muß dabei mit der Größe des Planckschen Wirkungsquantums in enger Verbindung stehen. Die einfachste Form, welche man den Quantenbedingungen der Röntgenstrahlenzerstreuung in Kristallgittern geben kann und welche der üblichen $\oint p\,dq$-Bedingung nachgebildet ist, ist von W. Duane[1]) vorgeschlagen. Die Duanesche Vorschrift lautet: Die senkrechte Projektion des Impulses des Licht-

[1]) Vgl. W. Duane, Proc. Nat. Acad. Amer. 1923. Diese Arbeit konnte ich leider nicht zur Hand bekommen. Ich zitiere nach A. Sommerfelds Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl., S. 762, Braunschweig 1924. Vgl. auch G. Wentzel, ZS. f. Phys. **22**, 193, 1924. In der letzten Arbeit zeigt Herr Wentzel, daß dem Grundbegriffe der Wellentheorie, dem Begriff der Phase, eine quantentheoretische Umdeutung gegeben sein kann.

quantums auf jede der drei vom Kristallgitter definierten Koordinatenrichtungen ändert sich bei der Beugung um eine Größe, die, mit der betreffenden Gitterkonstante multipliziert, immer eine ganze Zahl der Planckschen Wirkungsquanten beträgt. Liegt dem Kristallgitter im allgemeinen Fall des asymmetrischen (triklinen) Systems ein Parallelepipedon mit den Kantenlängen $a_1$, $a_2$, $a_3$ zugrunde, so müssen wir die Koordinatenachsen parallel zu diesen Kantenrichtungen konstruieren. Wir bezeichnen den Winkel zwischen den Kanten $a_2$ und $a_3$ mit $\lambda$, den Winkel zwischen $a_3$ und $a_1$ mit $\mu$ und den Winkel zwischen $a_1$ und $a_2$ mit $\nu$. Wenn wir annehmen, daß die Frequenz des zerstreuten Lichtquantums unverändert bleibt, stimmt die Duanesche Vorschrift mit den Bedingungen der ursprünglichen Laueschen Theorie überein. Aber wir wissen, daß die Wellenlänge der Röntgenstrahlen sich bei der Zerstreuung ändert; und zwar, wenn $\lambda_0$ die ursprüngliche Wellenlänge ist, die Wellenlänge nach der Zerstreuung um den Winkel $\Theta$ der Debye-Comptonschen Theorie [1]) gemäß

$$\lambda = \lambda_0 + \frac{2h}{Mc} \sin^2 \frac{\Theta}{2} \tag{1}$$

ist, wo $h$ die Plancksche Konstante, $c$ die Lichtgeschwindigkeit und $M$ die Masse des zerstreuenden Kristallatoms bedeuten. In den folgenden Überlegungen werden wir der Einfachheit halber nur den Fall betrachten, daß alle Kristallatome die gleiche Masse haben. (Wir müssen annehmen, daß im Laueschen Effekt die Atome, nicht die Elektronen, die zerstreuenden Zentren sind; denn sonst würde wegen der kleinen Elektronenmasse die Wellenlängenzunahme bei der Zerstreuung in Kristallen zu groß, also der Beobachtung zugänglich, was nicht der Fall ist). Ziehen wir diese Wellenlängenänderung in Betracht, so müssen wir erwarten, daß die auf die Duanesche Bedingung sich stützende Quantentheorie des Laue-Effektes von der klassischen Laue-Braggschen Theorie abweichen wird. Aber diese Abweichungen sind, wie wir sehen werden, von ganz anderer Art als die Abweichungen von der Braggschen Formel, welche von P. P. Ewald [2]) vom klassischen Standpunkte interpretiert und von E. Hjalmar [3])

---

[1]) P. Debye, Phys. ZS. **24**, 161, 1923. A. H. Compton, Phys. Rev. **21**, 483, 1923.

[2]) P. P. Ewald, Ann. d. Phys. **54**, 519, 1917; ZS. f. Phys. **2**, 332, 1920; 86. Naturf.-Vers. Bad Nauheim 1920; Phys. ZS. **21**, 617, 1920.

[3]) Elis Hjalmar, ZS. f. Phys. **15**, 65, 1923 (Diss. Lund). M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, Berlin, Springer, 1924. S. 22—27

experimentell beobachtet sind. Nach der Quantentheorie des Laue-Effektes müssen die Abweichungen von der Braggschen Reflexionsformel mit zunehmender Ordnung der Spektren zunehmen, während sie in Wirklichkeit abnehmen. Der Zweck dieser Arbeit ist also, zu zeigen, daß die Duanesche Quantentheorie des Laue-Effektes den Hjalmarschen Präzisionsmessungen widerspricht.

Wir nennen $\alpha_0$, $\beta_0$, $\gamma_0$ die Richtungskosinusse des einfallenden Lichtquantums gegen die drei Koordinatenachsen, $\lambda_0$ seine Wellenlänge; $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ seien die Richtungskosinusse des gebeugten Quantums, $\lambda$ seine Wellenlänge. Der Impuls des einfallenden Quantums ist $\frac{h}{\lambda_0}$, der Impuls des gebeugten $\frac{h}{\lambda}$. Der Zuwachs der senkrechten Projektion dieses Impulses auf die erste Koordinatenachse ist $\frac{h}{\lambda}\alpha - \frac{h}{\lambda_0}\alpha_0$. Nach der Duaneschen Vorschrift muß dieser Zuwachs, mit der ersten Gitterkonstante $a_1$ multipliziert, ein ganzes Vielfaches von $h$ sein. Ähnliche Relationen gelten für die beiden anderen Achsen. Wir erhalten also

$$\left.\begin{aligned} a_1\left(\frac{h}{\lambda}\alpha - \frac{h}{\lambda_0}\alpha_0\right) &= n_1 h, \\ a_2\left(\frac{h}{\lambda}\beta - \frac{h}{\lambda_0}\beta_0\right) &= n_2 h, \\ a_3\left(\frac{h}{\lambda}\gamma - \frac{h}{\lambda_0}\gamma_0\right) &= n_3 h, \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

wo $n_1$, $n_2$, $n_3$ ganze Zahlen sind.

Mit Rücksicht auf die Comptonsche Formel (1) können wir schreiben:

$$\left.\begin{aligned} \alpha &= \left(\alpha_0 + \frac{n_1}{a_1}\lambda_0\right)\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right), \\ \beta &= \left(\beta_0 + \frac{n_2}{a_2}\lambda_0\right)\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right), \\ \gamma &= \left(\gamma_0 + \frac{n_3}{a_3}\lambda_0\right)\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right). \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

2 sin

Zwischen den Richtungskosinussen $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ besteht die geometrische Beziehung

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma & 1 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \alpha \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \beta \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \gamma \end{vmatrix} = 0 \tag{4}$$

oder

$$\begin{vmatrix} \alpha & \beta & \gamma & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \alpha \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \beta \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \gamma \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}. \tag{5}$$

Die gleichen Relationen gelten für $\alpha_0$, $\beta_0$, $\gamma_0$. Der Winkel $\Theta$ zwischen den Geraden $(\alpha, \beta, \gamma)$ und $(\alpha_0, \beta_0, \gamma_0)$ ist aus der Formel

$$\sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{1}{2}\frac{\begin{vmatrix} 1 & \alpha & \beta & \gamma \\ \alpha_0 & 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \beta_0 & \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \gamma_0 & \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}} \tag{6}$$

bestimmt.

Mit Hilfe der Beziehungen (3), (4) und (5) erhalten wir, indem wir die Determinante im Zähler der Gleichung (6) nach den Elementen seiner ersten Zeile entwickeln, die folgende Formel:

$$2\sin^2\frac{\Theta}{2} = \frac{\lambda_0 n \begin{vmatrix} 0 & \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} \\ \alpha_0 & 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \beta_0 & \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \gamma_0 & \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix} + \frac{2hn}{Mc}\sin^2\frac{\Theta}{2}\begin{vmatrix} 0 & \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} \\ \alpha_0 & 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \beta_0 & \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \gamma_0 & \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}} - \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}$$

(wo $n$ der größte gemeinsame Teiler der Zahlen $n_1$, $n_2$, $n_3$ ist und $h_1 = \frac{n_1}{n}$, $h_2 = \frac{n_2}{n}$, $h_3 = \frac{n_3}{n}$), oder

$$2\sin^2\frac{\Theta}{2}\cdot\left[1+\frac{h}{Mc\lambda_0}\right] = \lambda_0 n\left(1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)\frac{\begin{vmatrix} 0 & \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} \\ \alpha_0 & 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \beta_0 & \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \gamma_0 & \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}. \quad (7)$$

Um die Determinante im Zähler auf der rechten Seite dieser Gleichung zu berechnen, vereinigen wir die Formel (4) mit den Duaneschen Gleichungen (3). Wir erhalten dann

$$\begin{vmatrix} \alpha_0+\frac{n_1}{a_1}\lambda_0 & \beta_0+\frac{n_2}{a_2}\lambda_0 & \gamma_0+\frac{n_3}{a_3}\lambda_0 & \frac{1}{\left(1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)^2} \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \alpha_0+\frac{n_1}{a_1}\lambda_0 \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \beta_0+\frac{n_2}{a_2}\lambda_0 \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \gamma_0+\frac{n_3}{a_3}\lambda_0 \end{vmatrix} = 0.$$

Nach einigen leichten Berechnungen können wir diese Gleichung so schreiben:

$$\lambda_0^2 n^2\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \frac{h_1}{a_1} \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \frac{h_2}{a_2} \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \frac{h_3}{a_3} \end{vmatrix} + 2\lambda_0 n\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \alpha_0 \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \beta_0 \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \gamma_0 \end{vmatrix} +$$

$$+\left[1-\frac{1}{\left(1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)^2}\right]\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix} = 0.$$

Folglich ist

$$2\lambda_0 n \frac{\begin{vmatrix} 0 & \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} \\ \alpha_0 & 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \beta_0 & \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \gamma_0 & \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}} = 1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)^2} + \lambda_0^2 n^2 \frac{\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \frac{h_1}{a_1} \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \frac{h_2}{a_2} \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \frac{h_3}{a_3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}.$$

Setzen wir dieses Resultat in die Formel (7) ein, so finden wir

$$4\sin^2\frac{\Theta}{2}\cdot\left[1 + \frac{h}{Mc\lambda_0}\right] =$$

$$\left[1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right]\cdot\left\{1 - \frac{1}{\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)^2} + \lambda_0^2 n^2 \frac{\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \frac{h_1}{a_1} \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \frac{h_2}{a_2} \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \frac{h_3}{a_3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}\right\}$$

oder

$$4\sin^2\frac{\Theta}{2} = 1 - \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2} - \frac{1}{1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}}$$

$$+\left(1 + \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right)\lambda_0^2 n^2 \frac{\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \frac{h_1}{a_1} \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \frac{h_2}{a_2} \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \frac{h_3}{a_3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}. \qquad (8)$$

Wir kennen aus der Kristallographie die folgende Formel

$$\frac{1}{d} = \sqrt{\frac{\begin{vmatrix} \frac{h_1}{a_1} & \frac{h_2}{a_2} & \frac{h_3}{a_3} & 0 \\ 1 & \cos\nu & \cos\mu & \frac{h_1}{a_1} \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda & \frac{h_2}{a_2} \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 & \frac{h_3}{a_3} \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} 1 & \cos\nu & \cos\mu \\ \cos\nu & 1 & \cos\lambda \\ \cos\mu & \cos\lambda & 1 \end{vmatrix}}},$$

wo $d$ der Abstand zweier aufeinanderfolgender Netzebenen ist, die zur Kristallfläche mit den Indizes $h_1$, $h_2$, $h_3$ parallel sind. Setzen wir diese Formel in (8) ein, so erhalten wir

$$4\sin^2\frac{\Theta}{2} = 1 - \frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2} - \frac{1}{1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}} + \frac{\lambda_0^2 n^2}{d^2}\left(1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right). \tag{9}$$

Wir können die Beugung des Röntgenstrahls um den Winkel $\Theta$ als die Reflexion an der Kristallfläche mit den Indizes $h_1$, $h_2$, $h_3$ auffassen, wobei natürlich wegen der Korrektion für den Comptoneffekt die Bedingung der Gleichheit der beiden Winkel, welche der einfallende und der reflektierte Röntgenstrahl mit dieser Kristallfläche bilden, nur annähernd richtig sein kann. Der annähernde Charakter dieser Reflexion ist aber für die Beobachtung belanglos, denn nur die Halbsumme beider Winkel, d. h. $\frac{\Theta}{2}$, ist experimentell bestimmt. Die Formel (9) liefert uns eine Relation zwischen dem Winkel $\frac{\Theta}{2}$, dem Netzebenenabstand $d$, der Ordnung des Spektrums $n$ und der ursprünglichen Wellenlänge $\lambda_0$. Indem wir in dieser Formel die Korrektion für den Comptoneffekt $\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}$ gleich Null setzen, erhalten wir die bekannte Braggsche Formel $2d\sin\frac{\Theta}{2} = n\lambda_0$.

Wenn wir aber nicht diese Korrektion, sondern das Quadrat (und höhere Potenzen) derselben in der Potenzentwicklung des Ausdrucks

$$\frac{1}{1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}}$$

gleich Null setzen, finden wir in erster Annäherung die Formel

$$4\sin^2\frac{\Theta}{2}=\frac{\lambda_0^2 n^2}{d^2}\left(1+\frac{2h}{Mc\lambda_0}\sin^2\frac{\Theta}{2}\right).$$

Folglich

$$2d\sin\frac{\Theta}{2}=\frac{n\lambda_0}{\sqrt{1-\frac{h\lambda_0}{2Mc}\frac{n^2}{d^2}}}. \tag{10}$$

Aus dieser Gleichung erhellt

$$\log\frac{\sin\frac{\Theta}{2}}{n}=\log\frac{\lambda_0}{2d}-\frac{1}{2}\log\left(1-\frac{h\lambda_0}{2Mc}\frac{n^2}{d^2}\right).$$

Bei Vernachlässigung der höheren Glieder in der Entwicklung des natürlichen Logarithmus ergibt sich

$$\log\frac{\sin\frac{\Theta}{2}}{n}=\log\frac{\lambda_0}{2d}+\frac{h\lambda_0}{4Mcd^2}n^2, \tag{11}$$

während die Ewald-Hjalmarsche Reflexionsformel [1]) lautet:

$$\log\frac{\sin\frac{\Theta}{2}}{n}=\log\frac{\lambda_0}{2d}+\frac{A}{n^2}, \tag{12}$$

wo $A$ von der Spektrumsordnung $n$ unabhängig ist. Der Unterschied zwischen beiden Formeln (11) und (12) ist klar: nach der Formel (11) nehmen die Abweichungen von der Braggschen Formel mit zunehmendem $n$ zu, nach der Formel (12) nehmen sie mit zunehmendem $n$ ab. Wir sehen also, daß die aus den Duaneschen Quantenbedingungen mit Berücksichtigung des Comptonschen Effektes abgeleitete Reflexionsformel (11) mit den Hjalmarschen Messungsergebnissen im Widerspruch steht. Es will deshalb Verf. scheinen, daß die Quantentheorie des Laue-Effektes, wenn eine solche existieren kann, auf kompliziertere Quantenbedingungen als die von William Duane ersonnenen sich stützen muß, um die beobachteten Abweichungen von der Braggschen Reflexionsformel zu erklären.

Kiew, April 1925.

[1]) P. Ewald, l. c.; Elis Hjalmar, l. c., Manne Siegbahn, l. c.

# Die Mechanik und das Einsteinsche Invarianzprinzip.

Von **A. H. Bucherer** in Bonn.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

## I.

In verschiedenen Veröffentlichungen[1]) habe ich gezeigt, daß man auf Grund einer erweiterten Mechanik, die die neuesten theoretischen und experimentellen Errungenschaften der Physik organisch in sich aufgenommen hat, eine gewisse Gruppe von Gravitationserscheinungen zahlenmäßig erfassen kann. Dabei stellte sich heraus, daß die erzielten Ergebnisse sich zwar innerhalb der heutigen Grenzen der Beobachtung mit denen der Einsteinschen Theorie decken, daß aber sehr wichtige prinzipielle Abweichungen bestehen. Da meine Theorie der Ausfluß einer natürlichen kontinuierlichen Entwicklung der Mechanik ist, so kann sie den festen Grund zu einer Prüfung der Einsteinschen abgeben, deren logische Entwicklung nicht so übersichtlich ist und deren Lösungen nicht eindeutig sind.

Ein Vergleich der beiden Theorien zeigt, daß unter anderem ein prinzipieller Gegensatz darin zutage tritt, daß die Gesetzmäßigkeiten der Gravitationserscheinungen sich mit dem Standort des Beobachters als veränderlich erweisen. Nach Einstein sind diese Gesetzmäßigkeiten invariant. Die Einsteinsche Theorie kennt keinen Standort Wir wollen dies an der Merkurbewegung näher erläutern.

Die Bewegungsgleichung dieses Planeten soll genau dieselbe Form haben für einen Astronomen, dessen Standort merklich außerhalb des Schwerefeldes liegt, wie für einen Beobachter, der im Schwerefeld ruht, oder einen solchen, der sich auf einem beliebigen anderen Himmelskörper befindet. Die Einsteinsche Merkurgleichung gilt so für den terrestrischen Astronomen, aber in ihr kommt keine Größe vor, die irgendwie auf die Erde Bezug hat. Das ist wesentlich. Der Unterschied des hier verwandten Invarianzbegriffs gegenüber dem in der speziellen Relativitätstheorie üblichen tritt klar hervor. Offenbar bieten sich die Naturgesetze von verschiedenen Lorentzsystemen aus betrachtet verschieden dar. Die invariante Form der Naturgesetze tritt erst nach Anwendung der Transformationsformeln hervor. In der allgemeinen

[1]) A. H. Bucherer, Ann. d. Phys. **68**, 1 und 545, 1922; ZS. f. Phys. **26**, 188, 1924, und **28**, 335, 1924.

Relativitätstheorie dagegen sollen sich die Gravitationserscheinungen von einem beliebigen Standpunkt aus immer in derselben Form darbieten.

Die Einsteinschen Gleichungen, ebenso wie die von mir aus einer erweiterten Mechanik abgeleiteten, gestatten zwar, fordern aber nicht die Deutung, daß die in ihr auftretenden Abweichungen von der klassischen Mechanik auf eine durch die Verteilung der Massen bedingte Änderung der Metrik des Raumes zurückzuführen seien. Dieses Bild eines nicht euklidischen Raumes hat den Vorteil, die Vorstellungen bezüglich der Vorgänge im Felde, und insbesondere die Beurteilung der Rolle des Standpunktes zu erleichtern. Da die Verteilung der Massen eindeutig durch die Verteilung des Potentials im Raume bestimmt ist, so ist auch die Metrik eines gegebenen Raumteiles eindeutig durch das Potential bestimmt. In den Ausdruck für das in einem Punkte bestehende Potential geht auch die Lichtgeschwindigkeit als Konstante ein. Wir erkennen demgemäß, daß die in dem quadratischen Linienelement vorkommenden Fundamentalgrößen, durch welche die Metrik bestimmt ist, nur Funktionen des Potentials sein können. Im Falle eines Zentralkörpers ändert sich die Metrik kontinuierlich dem Radiusvektor entlang, wenn sie von einem gegebenen Punkte aus untersucht wird. Es wird sich zeigen, daß der Standort für die Untersuchung der Metrik wesentlich ist. Darüber ist eine Vereinbarung erforderlich. Zunächst wird wohl allgemein zugestanden werden: Die Metrik in der Umgebung eines Punktes im Gravitationsfeld ist für den dortigen Beobachter stets eine euklidische. Da nämlich seine Masse, Winkel und Strecken der identischen Metrik unterworfen sind, so fehlt ihm das objektive Maß zur Feststellung einer Abweichung von der euklidischen Metrik. Unter Umgebung eines Punktes verstehen wir einen um den Punkt herum abgegrenzten Raumteil, dessen Metrik noch als konstant angenommen werden kann. Bezugssysteme sollen in analoger Weise begrenzt sein. Man erkennt bereits, daß der Begriff der Metrik eines physikalischen Raumes ein relativer ist.

Es liegt nahe, einen Standort $P$ als ausgezeichneten — wir wollen ihn absoluten nennen — zu wählen, der selbst dem raumdeformierenden Einfluß der Schweremassen entzogen ist, d. h. einen Standort, der merklich außerhalb des Schwerefeldes des Zentralkörpers liegt. Zur Bestimmung der absoluten Metrik eines Raumteiles kann nun der Beobachter wie folgt verfahren: Er wird in $P$ eine Anzahl passend gewählter geometrischer Gebilde in doppelter Ausführung anfertigen. Die eine Hälfte bringt er an die Stelle $O$ des zu untersuchenden Raumteiles. Er kehrt dann nach $P$ zurück und vergleicht die Gebilde in $P$ mit den entsprechenden in $O$.

Er ist dann imstande, das Quadrat des Linienelementes und damit die absolute Metrik in $O$ anzugeben:

$$ds^2 = \sum_{ik} g_{ik}\, dx_i\, dx_k. \qquad (1)$$

Dieser Metrik steht gegenüber eine relative, die von einem im Schwerefeld befindlichen Beobachter festgestellt wird. Nähert sich der Beobachter dem Zentralkörper und wiederholt er die erwähnten Messungen von seinem jeweiligen Standpunkt aus, so erhält er offenbar keine absoluten, sondern veränderliche relative Daten zur Feststellung der Metrik in $O$. In $O$ angekommen findet er euklidische Metrik. Solange er in einem Fixsternsytem ruht, sind die Verhältnisse genau so, als ob der Zentralkörper von einem weitreichenden optischen Medium umgeben wäre, dessen optische Dichte nach einem bestimmten Gesetz mit dem Abstand vom Zentralkörper abnimmt. Offenbar wird er dann in seiner unmittelbaren Umgebung alles so wahrnehmen, als ob dieselben Gegenstände sich in einem Vakuum befänden. Er befindet sich gewissermaßen dann in einem Lorentzschen Bezugssystem. Im weiteren Verfolg dieses Analogons gelangt man zu dem anscheinend paradoxen Schluß, daß die Metrik in einem Lorentzsystem, wenn man sie vom Felde aus untersucht, nichteuklidisch erscheint.

Wir stellen uns nun die wichtige Frage, wie hängt die relative Metrik in $O$ ab von dem Standort des Beobachters im Punkte $P$ des Schwerefeldes. Für die Umgebung von $P$ besteht eine absolute Metrik, die durch die quadratische Form

$$ds'^2 = \sum_{ik} g'_{ik}\, dx_i\, dx_k \qquad (2)$$

gegeben ist. Es ist logisch unabweisbar, anzunehmen, daß die relative Metrik in $O$ auch abhängen muß von der absoluten Metrik in $P$, und da diese eindeutig durch das in $P$ bestehende Potential bestimmt ist, so ist sie auch eine Funktion dieses Potentials.

Es ist ersichtlich, daß der Übergang von einem ruhenden Standort im Schwerefeld zu einem anderen ruhenden mit einer Änderung der relativen Metrik der Raumes in $O$ verbunden ist, und daß daher die Größen, welche den Standort bestimmen, in die gesuchten Gleichungen eingehen müssen. Mit der Verlegung des Standortes sind demgemäß Koordinatentransformationen verknüpft, die kovariant sind zu der Form des Naturgesetzes, das den in $O$ stattfindenden Vorgang beherrscht. Es handelt sich also um Kovarianz und nicht um Invarianz. — Der Fall des bisher betrachteten Ruhesystems ist fiktiv.

Die fundamentale Frage ist: Wie stellt sich das in $O$ in Erscheinung tretende Naturgesetz von einem im Schwerefeld frei beweglichen Himmelskörper aus dar, z. B. von einem Planeten aus, der eine kreisförmige Bahn mit dem Radius $\varrho$ beschreibt? Hier ist der Umstand von Wichtigkeit, daß die Gravitationskraft, die auf den Planeten wirkt, durch eine gleich große Zentrifugalkraft kompensiert wird. Da also keine Kräfte wirken und das Potential aufgehoben ist, bewegt sich der Planet, der als Standort dient, wie in einem Lorentzsystem, d. h. genau so, als ob auf seiner Bahn kein Schwerepotential vorhanden wäre. Die unmittelbare Umgebung des Planeten hat daher, wenn wir von der Wirkung der eigenen Masse absehen, eine euklidische Metrik, und zwar im absoluten und relativen Sinne. Wir dürfen daher schließen, daß ihm die Vorgänge in $O$ so erscheinen, als ob er sie von einem Punkte außerhalb des Feldes beobachtete, und zwar, was wohl zu beachten ist, von einem Punkte, der eine geradlinige, gleichförmige Bewegung von der Geschwindigkeit $u$ des Planeten besitzt. Bekanntlich ist nun diese Geschwindigkeit $u$ nach der Newtonschen Mechanik durch $\varrho$ bestimmt. Es ist ja

$$\frac{u^2}{c^2} = \frac{\mu}{\varrho c^2}, \tag{3}$$

wo $c$ die Lichtgeschwindigkeit bedeutet.

Wie ich schon gezeigt habe, liegen die Verhältnisse für den Planetenbewohner so, als bewege sich das System Sonne/Merkur, das man sich als Uhr vorstellen kann, relativ zu ihm mit der Geschwindigkeit $-u$. Durch diese relative Bewegung muß sowohl die Masse, als auch die Zeit eine Änderung erleiden. Diese Änderungen erfolgen für die Masse aus einfachen mechanischen Prinzipien und für die Zeit, wie ich gezeigt habe, aus der Konstanz des Impulsmomentes einer Masse im Schwerefeld, — beide also unabhängig von der Einsteinschen Theorie. Ohne diese letztere Massen- und Zeitveränderlichkeit, die durch die relative Geschwindigkeit bedingt ist, würde offenbar das Einsteinsche Invarianzprinzip für freibewegliche Standorte, wie die Erde, gültig sein. Vorübergehend hatte ich dies irrtümlicherweise angenommen. Eine neue Überlegung hat mich nun in meiner urprünglichen Auffassung bestärkt. Man denke sich nämlich als Grenzfall einer elliptischen Planetenbahn folgenden Fall: Ein Himmelskörper, der anfänglich im Punkte $P$ ruhe, werde freigelassen. Dann wird er um den Schwerpunkt des Zentralkörpers — man denke sich diesen in der Bewegungsrichtung des Himmelskörpers durchbohrt — hin und her pendeln. Jedesmal, wenn er in die Ruhelage kommt, böte er einen ruhenden Standort, dessen Abstand vom

Zentralkörper in die Gleichung eingehen müßte. Die Annahme, daß dies für andere Bahnpunkte nicht gelten solle, wäre absurd. Letztere müssen also die Gesetzmäßigkeit eines im Schwerefeld stattfindenden Vorganges, z. B. der Merkurbewegung, in derselben Weise beeinflussen, wenn sie als Standort gewählt werden. Eine Bestätigung dieser Auffassung werden wir weiter unten finden.

Die Wahl der Erde als Standort gegenüber einem Ruhenden macht für die Perihel-Bewegung einen Unterschied von rund 3″.

Wir können nunmehr folgende Aussage machen: Deutet man die Abweichungen von der Newtonschen Mechanik als bedingt durch Änderungen einer von der Massenverteilung abhängigen Metrik, so fordert eine rein mathematische Überlegung, daß die quadratische Form des Linienelementes, und damit die Metrik, in einem gegebenen kleinen abgegrenzten, als homogen betrachteten Raumteil von dem Bezugssystem des Beobachters bzw. von seiner Metrik abhängig ist.

Beim Übergang von einem Standort zum anderen, d. h. von einem Koordinatensystem zum anderen, sind die Fundamentalgrößen, die das Linienelement bestimmen, kovariant, aber nicht invariant. Physikalisch bedeutet dies:

Die Gesetzmäßigkeit eines Vorganges an einer Stelle des Schwerefeldes ist im allgemeinen abhängig von dem Standort des Beobachters.

## II.

1. Der Einsteinschen Theorie stelle ich eine Theorie der Gravitationserscheinungen gegenüber, die sich auf einer, unseren neuesten experimentellen Erfahrungen angepaßten Mechanik aufbaut. Ich gebe hier die Grundzüge dieser Theorie, wie sie sich nach Anbringung von Berichtigungen heute darstellt.

Bevor ich sie hier auseinandersetze, muß ich zunächst Stellung nehmen zur Ätherfrage. Im Gegensatz zur Einsteinschen Theorie nehme ich einen ruhenden Äther an, in dem sich periodische Störungen nach den Gesetzen eines elastischen Mediums fortpflanzen. In einem solchen breiten sich Störungen mit einer Geschwindigkeit aus, die unabhängig von der translatorischen Bewegung des Erregers ist. Die bewegte Materie nimmt den Äther nicht mit. Diese Form der Ätherhypothese hat durch den neuesten Versuch Michelsons eine mächtige Stütze erhalten. Michelson hat nämlich die tägliche Rotation der Erde um ihre Achse daraufhin untersucht, ob die Erde den Äther bei ihrer Be-

wegung mitnimmt. Er ließ in einer geschlossenen Lichtbahn von etwa 1,6 km Lichtstrahlen in beiden Richtungen kreisen und dann interferieren. Es zeigte sich eine Verschiebung der Streifen, die eine Relativbewegung der Erdoberfläche gegen den Äther erkennen ließ, und zwar in der erwarteten Größe. Die Wichtigkeit dieser Feststellung kann nicht hoch genug bewertet werden. Dieses Ergebnis steht nur in scheinbarem Widerspruch mit dem berühmten Michelson-Morleyschen Interferenzversuch (M.-M. I.). Die bisherige Theorie des Versuchs ist anfechtbar. Michelson geht von der Voraussetzung aus, daß die Anzahl von Wellenlängen, die beim Hin- und Hergang eines monochromatischen Lichtstrahls zwischen zwei Punkten $A$ und $B$ auf die Strecke $AB$ fällt, von der Orientierung dieser Strecke bei der Bewegung gegen den Äther abhängt. Die Berechnung der Zeit, die der Lichtstrahl braucht, um zwischen den Punkten $A$ und $B$ hin und her zu gehen, ist für den Fall einwandfrei, daß $AB$ in die Bewegungsrichtung fällt. Gebraucht ein Lichtstrahl im Ruhezustand des Systems hierzu $2t$ Sekunden, so braucht er, wenn das System sich mit der Erdgeschwindigkeit $u$ bewegt, die Zeit $2t\left(1+\frac{u^2}{v^2}\right)$. Dieser Vorgang ist nämlich rein kinematisch betrachtet derselbe, als ob die Strecke $AB$ ruhte und der Äther als Ganzes sich mit der Geschwindigkeit $-u$, d. h. von $B$ nach $A$ bewegte. Geht dagegen ein Lichtstrahl in der Richtung $AC \perp AB$, so ist zu beachten, daß der von $A$ ausgehende Strahl durch Aberration um den Winkel $\alpha$ abgelenkt wird. Er bildet diesen Winkel bei $C$ mit der Normalen des Spiegels und würde unter demselben Winkel reflektiert werden, wenn nicht wiederum die Aberration ihn nochmals um $\alpha$ ablenkte. Er ist demgemäß dreimal um den Winkel $\alpha$ abgelenkt worden. Ist $AC = AB$, so gebraucht der Strahl für einen Hin- und Hergang senkrecht zur Erdbewegung $2t\left(1+\frac{3}{4}\frac{u^2}{v^2}\right)$. Der Strahl hat demnach auf diesem Wege $t\frac{u^2}{2v^2}$ Sekunden mehr Zeit gebraucht als parallel der Erdbewegung. Bei diesem Ergebnis sind aber zwei Punkte noch nicht berücksichtigt, nämlich erstlich die allgemeine Wirkung der relativen Bewegung von Spiegel und Äther auf die Reflexion und zweitens die Tatsache, daß Strahlen miteinander interferieren, die infolge des Dopplereffektes verschiedene Wellenlängen haben.

Man erkennt, daß der M.-M. I. heute nicht entfernt die Grundlagen bilden kann, auf der so weitgehende fundamentale Folgerungen für die Physik gezogen worden sind, wie z. B. die Einsteinsche Theorie es tut.

Diese hat noch mit anderen Schwierigkeiten zu kämpfen. Sie kann die wichtige astronomische Beobachtung nicht erklären[1]), daß eine Aberration nur auftritt, wenn der Beobachter sich bewegt und der betreffende Stern ruht, nicht umgekehrt. Beiläufig bemerkt, bietet diese Tatsache auch der ballistischen Hypothese unüberwindliche Schwierigkeiten. Die Ätherhypothese erklärt die Aberration ohne weiteres.

Wenn auch die Grundlagen der Einsteinschen Relativitätstheorie wenig gesichert erscheinen, so ist damit nicht gesagt, daß die Lorentzschen Formeln ihre Anwendbarkeit ganz verlieren, zum mindesten, was die Massenveränderlichkeit betrifft. Schon P. Lenard hat gezeigt, daß die von mir und anderen experimentell bestätigte Massenformel mit Hilfe des Hasenöhrlschen Satzes sehr einfach rein mechanisch sich ableiten läßt. Weiter ergibt sich dann aus der Konstanz des Impulsmomentes die Zeitdilatation im Schwerefeld, wie ich gezeigt habe. Ob auch in einem Lorentzsystem eine Zeitdilatation auftritt, soll hier unerörtert bleiben. — Ob eine Bewegung gegen den ruhenden Äther zu meßbaren Wirkungen führt, muß in jedem einzelnen Falle untersucht werden. Kleine Wirkungen einer solchen Bewegung sind stets vorhanden. So ist z. B. eine kräftelose, gleichförmige, geradlinige Bewegung nicht denkbar. Es wird nämlich infolge des Strahlungsdruckes bei der Bewegung Arbeit gewonnen oder geleistet. Dies macht die Voraussetzungen der spezifischen Relativitätstheorie illusorisch.

2. Wir wenden uns nunmehr der Theorie der Gravitationserscheinungen zu. Ich beschränke mich darauf, die Hauptmomente anzuführen und verweise auf die eingangs angegebene Literatur.

a) Aus dem Hasenöhrlschen Satze vom Energieinhalt der Materie und aus der heute allgemein angenommenen Theorie der Atomstruktur ergibt sich die im Schwerefeld ruhende Masse:

$$m = m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{1}$$

Im Zusammenhang hiermit und auf Grund der Konstanz des Impulsmomentes folgt die Zeitdilatation im Schwerefeld.

$$dt = dt_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right). \tag{2}$$

[1]) Anmerkung bei der Korrektur. Aus einer Notiz des Herrn H. Thirring in den Naturwissensch. **13**, 445, 1925, Heft 21, entnehme ich, daß die Anhänger Einsteins nunmehr eine Erklärung der Aberration auf dem Boden der speziellen Relativitätstheorie als irrtümlich anerkennen. Damit entfällt meine Kritik. Die Möglichkeit einer Erklärung durch die allgemeine Relativitätstheorie ist von vornherein nicht zu leugnen.

Vermittels der Betrachtung des Gleichgewichtszustandes zwischen Strahlung und Materie innerhalb eines Hohlkörpers kann die Massenformel auf Lichtmassen übertragen werden. Wenn sich ein Lichtstrahl bei konstanter potentieller Energie transversal zur Schwerkraft bewegt, so ist seine Masse durch Gleichung (1) gegeben. Es ist beachtenswert, daß die Ruhemasse der Materie im Schwerefeld identisch ist mit der transversalen Masse des sich ausbreitenden Strahles. Weiter schließen wir aus der Energiegleichung des aus dem Unendlichen kommenden radialen Strahls, wie ich a. a. O. gezeigt habe, auf die radiale Lichtmasse:

$$m_r = m_0\left(1 + \frac{3\mu}{r c_0^2}\right). \tag{3}$$

b) Aus den Ruhemassen leiten sich die bewegten Massen ab, ohne dabei die Einsteinsche Theorie heranzuziehen. Wie schon oben angedeutet wurde, findet Lenard die Formel:

$$m_t = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c_0^2}}}. \tag{4}$$

In dieser Formel ist $m_0$ durch die für das Schwerefeld gültige Ruhemasse zu ersetzen.

Dann ergibt sich

$$m_t = \frac{m_0\left(1 + \frac{\mu}{r c_0^2}\right)}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad \text{wo} \quad \beta^2 = \frac{v^2}{c_0^2}. \tag{5}$$

Beachtet man weiter, daß bei Vernachlässigung sehr kleine Glieder höherer Ordnung:

$$m_0\beta^2 = \frac{2\mu m_0}{r c_0^2} - \frac{2\mu m_0}{r_1 c_0^2}, \tag{6}$$

so ergibt sich:

$$m_t = m_0\left(1 + \frac{2\mu}{r c_0^2} - \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right). \tag{7}$$

Infolge der Konstanz des Impulsmomentes folgt aus (7):

$$\left.\begin{aligned} dt &= dt_0\left(1 + \frac{2\mu}{r c_0^2} - \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right), \\ \frac{dr}{dt} &= \frac{dr}{dt_0}\left(1 - \frac{2\mu}{r c_0^2} + \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

Wir wenden uns nunmehr zur Ableitung der radialen Masse und beachten dabei, daß die gesuchte Formel der Bedingung genügen muß, daß sie für den Fall der Ruhe mit der Gleichung für die radiale Masse

eines Lichtstrahles übereinstimmt. Man denke sich einen Hohlkörper im Schwerefeld mit Strahlung gefüllt. Die Strahlen werden nach allen Richtungen an den Wänden reflektiert und daher gehen radiale Strahlen in transversale und umgekehrt über. Offenbar haben beide Strahlenarten dieselbe kinetische Energie, weil sie dieselbe potentielle besitzen. Solange der Hohlkörper ruht, muß seine Masse, d. h. die Summe der Lichtmassen, als ruhend betrachtet werden. Diese Masse hat offenbar als Ganzes betrachtet die Eigenschaften gewöhnlicher Materie. Wir bestätigen so die obige Schlußfolgerung, daß die ruhenden Schweremassen der gewöhnlichen Materie identisch sind mit den transversalen und radialen Massen des Lichtes.

Diese Formeln bezogen sich auf einen aus dem Unendlichen kommenden Strahl, dessen Bewegungsgleichung folgende Form hat:

$$m_0\left(1+\frac{\mu}{r c_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2+m_0\left(1-\frac{\mu}{r c_0^2}\right)r^2\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2=m_0 c_0^2\left(1+\frac{\mu}{r c_0^2}\right). \quad (9)$$

Kommt der Strahl nicht aus dem Unendlichen, sondern wird er von einem Punkte $P$ in der Entfernung $r_1$ vom Zentralkörper emittiert, so ist die Gesamtenergie im Punkte $P$:

$$m_0 c_0^2\left(1-\frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right),$$

dagegen im Abstand $r$

$$m_0 c_0^2\left(1-\frac{\mu}{r c_0^2}\right).$$

Folglich ist die im Abstand $r$ in kinetische Energie verwandelte gleich der Differenz, d. h.

$$m_0 c_0^2\left(1+\frac{\mu}{r c_0^2}-\frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right). \quad (10)$$

Für einen im Abstand $r_1$ emittierten Strahl ergibt sich daher die Gleichung:

$$m_0\left(1+\frac{\mu}{r c_0^2}-\frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2+m_0\left(1-\frac{\mu}{r c_0^2}\right)r^2\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2$$
$$=m_0 c_0^2\left(1+\frac{\mu}{r c_0^2}-\frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right). \quad (11)$$

Die radiale Ruhemasse ergibt sich hieraus:

$$m_{r,0}=m_0\left(1+\frac{3\mu}{r c_0^2}-\frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right). \quad (12)$$

Hat der Hohlkörper eine Geschwindigkeit $v$, so wird seine Masse:

$$m_r = m_0\left(1 + \frac{3\mu}{rc_0^2} - \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right)\frac{d}{d\beta}\cdot\frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}}. \tag{13}$$

Hieraus ergibt sich die radiale Energie $E_r$ der Materie bei $E_t = 0$:

$$E_r = \frac{1}{2}\int m_r d(v_r^2), \quad \text{wo } v_r = \left(\frac{dr}{dt_0}\right)\left(1 - \frac{\mu}{rc_0^2} - \frac{\beta^2}{2}\right),$$

$$E_r = \frac{1}{2}m_0\left(1 + \frac{\mu}{rc_0^2} - \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right)\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2$$

$$= \frac{\mu m_0}{r}\left(1 + \frac{\mu}{2rc_0^2}\right) - \frac{\mu m_0}{r_1}\left(1 + \frac{\mu}{2r_1 c_0^2}\right) \tag{14}$$

In früheren Arbeiten habe ich den Term mit $r_1$ irrtümlich auf der linken Seite ausgelassen, weil mir der Fall eines aus dem Unendlichen kommenden Lichtquants vorschwebte.

Wir sind nun in der Lage, die Bewegungsgleichung eines Planeten für einen außerhalb des Schwerefeldes ruhenden Beobachter anzugeben. Denn der fehlende Wert der transversalen Energie ergibt sich leicht:

$$E_t = \frac{1}{2}\int m_t d(v_t^2) = \frac{m_0}{2} r^2\left(1 - \frac{\mu}{rc_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2. \tag{15}$$

Wir erhalten demgemäß für die Merkurbewegung:

$$\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2 + r^2\left(1 - \frac{2\mu}{rc_0^2} + \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2$$

$$= \frac{2\mu}{r}\left(1 - \frac{\mu}{2rc_0^2} + \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right) - K\left(1 - \frac{\mu}{rc_0^2}\right) \tag{16}$$

Der letzte Term enthält den Faktor $\left(1 - \frac{\mu}{rc_0^2}\right)$. Dieser ist astronomisch belanglos und soll der Einfachheit halber hier gleich 1 gesetzt werden.

Der Wert von $r_1$, der großen Achse der Merkurbahn, beträgt 138 Mill. km.

Zur Lösung bedienen wir uns des Impulssatzes:

$$r^2\left(\frac{d\varphi}{dt}\right)_0 = \text{Const.} \tag{17}$$

und eliminieren dadurch $t_0$. Die Lösung liefert 33″ in 100 Erdjahren für die Perihelbewegung.

Unsere nächste Aufgabe besteht nun darin, zu finden, wie dieser Betrag sich ändert, wenn ein Erdbewohner sie beobachtet. Wir gehen in der Weise vor, daß wir die Bewegungsgleichung für einen im mittleren

Erdabstand $\varrho$ ruhenden Beobachter ermitteln. Hierzu benutzen wir den von mir abgeleiteten Satz: Der in $P$ im Abstand $\varrho$ ruhende Beobachter nimmt in einem kleinen abgegrenzten Raumteil $O$ des Schwerefeldes dieselbe Gesetzmäßigkeit der sich dort abspielenden Vorgänge wahr, als ob er außerhalb des Schwerefeldes ruhte, und gleichzeitig das Potential in $O$ um das in $P$ bestehende verringert würde. Nach dem Vorausgegangenen handelt es sich bei dieser Änderung des Standortes um eine Änderung der Masse und eine Änderung der Zeitdilatation. Man findet:

$$\left.\begin{aligned} m_t &= m_0\left(1+\frac{2\mu}{rc_0^2}-\frac{\mu}{r_1c_0^2}-\frac{\mu}{\varrho c_0^2}\right),\\ m_r &= m_0\left(1+\frac{6\mu}{rc_0^2}-\frac{3\mu}{\varrho c_0^2}-\frac{4\mu}{r_1c_0^2}\right),\\ dt &= dt_0\left(1+\frac{2\mu}{rc_0^2}-\frac{\mu}{\varrho c_0^2}-\frac{\mu}{r_1c_0^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

Der nächste Schritt ist der Übergang von einem in $P$ im Abstand $\varrho$ ruhenden Bezugssystem zu einem mit Erdgeschwindigkeit $u$ bewegten. Wie wir schon oben bemerkt haben, fassen wir das System Sonne/Merkur als eine Uhr auf, die sich mit der Geschwindigkeit $-u$ relativ zum Beobachter bewegt. Dies hat eine Massenveränderung und infolge der Konstanz des Impulsmomentes eine weitere Änderung der Zeitdilatation zur Folge, und zwar im Verhältnis

$$1:\sqrt{1-\frac{u^2}{c_0^2}} \quad \text{oder nach Gl. (3):} \quad 1:\sqrt{1-\frac{\mu}{\varrho c_0^2}}.$$

So wird denn schließlich:

$$\left.\begin{aligned} m_t &= m_0\left(1+\frac{2\mu}{rc_0^2}-\frac{\mu}{2\varrho c_0^2}-\frac{K}{c_0^2}\right),\\ dt &= dt_0\left(1+\frac{2\mu}{rc_0^2}-\frac{\mu}{2\varrho c_0^2}-\frac{K}{c_0^2}\right). \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

Vergleicht man mit (18), so ist ersichtlich, daß der Übergang von einem im Unendlichen ruhenden Bezugssystem zum Standort des Erdbewohners gleichwertig ist einem Übergang zu einem im Abstand $2\varrho$ von der Sonne ruhenden Bezugssystem. Dieses Resultat wird erklärlich, wenn man nach Analogie unserer obigen Überlegung erwägt, daß der Ruhepunkt $P$ im Abstand $2\varrho$ ein Bahnpunkt eines Planeten ist, der sich von $P$ längs einer Tangente bei reibungsloser Führung zum Kreise mit dem Radius $\varrho$ beschleunigt hin bewegt. Er muß dann zur Kreisbewegung übergehen, und jeder Bahnpunkt ist dann als Standort gleichwertig.

Jede freie Bahn eines Himmelskörpers als Standort ist äquivalent einem im Schwerefeld ruhenden Bezugssystem, dessen potentielle Energie gleich ist der Summe aus potentieller und kinetischer Energie des bewegten Systems. Man folgert hieraus, daß ein Beobachter, der sich auf einem Sterne mit parabolischer Bahn befindet, dieselbe Bewegungsgleichung des Merkur findet, wie ein im Unendlichen ruhender.

Das schließliche Ergebnis unserer Berechnung der Bewegung des Merkur, wie sie von einem Erdbewohner beobachtet wird, ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\left(\frac{dr}{dt_0}\right)^2 + r^2\left(1 - \frac{2\mu}{rc_0^2} + \frac{\mu}{r_1 c_0^2} + \frac{\mu}{\varrho c_0^2}\right)\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2 = \frac{2\mu}{r}\left(1 - \frac{\mu}{2rc_0^2} + \frac{\mu}{r_1 c_0^2}\right) - K.$$

Die Lösung dieser Gleichung liefert eine Perihelbewegung des Merkur von 30,5″ in 100 Erdjahren. Dieser Wert ist um 2,5″ kleiner als der zuerst von mir berechnete. Die frühere Berechnung hatte den konstanten Term $\frac{\mu}{r_1 c_0^2}$ im Koeffizienten von $\left(\frac{d\varphi}{dt_0}\right)^2$ in obiger Gleichung übersehen.

Der Wert von 30,5″ stimmt immerhin noch besser mit den Berechnungen Grossmanns als der Einsteinsche, der nach der Gerberschen Formel berechnet ist.

Die Anwendung der vorhergehenden Überlegung auf das Gesetz der Rotverschiebung ergibt folgende Formel:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{\mu}{Rc_0^2} - \frac{\mu}{2\varrho c_0^2}. \tag{20}$$

Die Gleichung der Lichtablenkung führt bei Vernachlässigung sehr kleiner Größen zu demselben Werte wie der Einsteinsche; für den die Sonnenoberfläche streifenden Strahl findet man 1,75″.

## Zusammenfassung.

1. Die Ungültigkeit des Einsteinschen Invarianzprinzips wird nachgewiesen. Der Betrachtung wird das Schwerefeld eines Zentralkörpers zugrunde gelegt und gezeigt, daß die Metrik eines im Schwerefeld ins Auge gefaßten Raumteiles eine relative ist, d. h. daß sie abhängig ist von der Metrik des Raumteiles, in dem sich der Beobachter befindet. Diese Abhängigkeit überträgt sich auf die Gesetzmäßigkeit physikalischer Vorgänge, die sich an bestimmten Stellen des Schwerefeldes abspielen.

2. Es wird der Begriff der absoluten Metrik eingeführt und dadurch gekennzeichnet, daß sie von einem außerhalb des Schwerefeldes, d. h. in beliebig großer Entfernung vom Zentralkörper gedachten Beobachter durch Messung bestimmt wird. Die relative Metrik in einem Raumteil $O$ erweist sich als bedingt, erstlich durch die absoluten Fundamentalgrößen $g_{ik}$ des untersuchten Raumteiles und zweitens durch die absoluten Größen $g'_{ik}$ in der unmittelbaren Umgebung des Beobachters.

3. Aus 2. folgt, daß das Gesetz eines im Schwerefeld in der Umgebung von $O$ sich abspielenden Vorganges kovariant ist zur Metrik der Umgebung des Standortes $P$. Dies drückt die Ungültigkeit des Einsteinschen Invarianzprinzips aus. — Es gibt einen Standort in der Gravitationstheorie.

4. Die vorstehenden rein mathematischen Schlüsse finden ihre volle Bestätigung durch eine Gravitationstheorie, die sich auf einer naturgemäß erweiterten Mechanik aufbaut.

5. Mit dem Versagen des Invarianzprinzips entfällt für Einstein die Möglichkeit der Aufstellung einer Gravitationstheorie.

Bonn a. Rh., am 10. März 1925.

# Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom bei mitbewegtem Kern.

Von **Ernst Reichenbächer** in Wilhelmshaven.

(Eingegangen am 13. Mai 1925.)

**Bei Anwendung der Gesetze der üblichen Elektrodynamik tritt zu der durch die eigene Bewegung des Elektrons hervorgerufenen Reibungskraft vom Betrage $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d^2\mathfrak{v}}{dt^2}$ noch eine weitere infolge der Mitbewegung des Kernes. Da hierdurch der Zwangszustand für das Elektron geändert wird, ändert sich auch seine Normalzeit, und infolgedessen nimmt die azimutale Quantenbedingung ihre von Sommerfeld aufgestellte Gestalt an. Vermutung über die Unmöglichkeit, daß sich mehrere Elektronen hintereinander in derselben Kreisbahn bewegen.**

In meiner letzten Arbeit[1]) hatte ich die Vermutung ausgesprochen, daß die Mitbewegung des Kernes im Wasserstoffatom eine Abweichung von der Orthogonalität der Weltlinie des Elektrons zu seinem Ruhraum zur Folge haben könnte. Darin liegt etwas Mißliches insofern, als ja sonst unter dem Ruhraum des Elektrons stets ein zu dessen Weltlinie senkrechter Raum verstanden wird, wovon nur unter ganz zwingenden Bedingungen abgegangen werden kann, wie bei der radialen Quantenbedingung für die Ellipsenbahnen. Es zeigt sich nun aber bei einer genaueren Untersuchung, daß eine Aufgabe der Orthogonalität auch bei der Mitbewegung des Kernes nicht nötig ist. Allerdings werden wir genötigt sein, den in der vorigen Arbeit[1]) gewonnenen Begriff der „Normalzeit“ des Elektrons ($0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec) zu erweitern, und dazu gibt die Tatsache Veranlassung, daß zu der hemmenden Kraft im Betrage von $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\frac{d^2\mathfrak{v}}{dt^2}$, die das Elektron auf sich selbst ausüben soll. jetzt noch eine weitere tritt, die ihren Ursprung in dem retardierten Potential des mitbewegten Kernes hat.

Wenn man nun auch mit Recht zweifelhaft sein kann. ob man die Gesetze der üblichen Elektrodynamik auf das Elektron anwenden und so diese Reibungskraft begründen kann, so liegen doch meines Erachtens die Bedenken hauptsächlich in der Richtung, daß zwar die Kräfte an sich wohl existieren, aber das Elektron, vermutlich infolge seiner Unteilbarkeit, anders auf sie reagiert als eine makroskopische geladene Kugel. Der Zwangszustand, in den das Elektron bei veränderlicher Beschleunigung gesetzt wird, darf doch wohl nicht einfach deshalb geleugnet werden.

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 505, 1925.

weil es in den Quantenbahnen nicht strahlt; sondern er ist wirklich vorhanden, nur das Elektron reagiert auf ihn anders, als man nach den gewöhnlichen Gesetzen erwarten kann. Wie diese Reaktion sich vollzieht, das soll im folgenden aufzuklären versucht werden. Da trifft es sich günstig, daß bei Mitbewegung des Kernes die nach den gewöhnlichen Gesetzen zu berechnende Hemmungskraft anders ausfällt als bei der Bewegung des Elektrons allein. Daraus und aus der abgeänderten Quantenbedingung sind dann Schlüsse zu ziehen.

Obwohl nun bei der Umkreisung eines gemeinsamen Schwerpunkts durch zwei Elementarquanten, wie sie Kern und Elektron darstellen, sich ganz unzweideutig aus der Anwendung des retardierten Potentials eine mit der Eigenwirkung der Elementarquanten auf sich selbst durchaus vergleichbare Reibungskraft ergibt, ist mir seltsamerweise in der Literatur darüber nichts bekannt geworden, so daß mir nichts übrigbleibt, als diese Kraft hier abzuleiten. Ich folge damit im wesentlichen dem von v. Laue in seinem Buch über das Relativitätsprinzip (I. Teil, 2. Aufl., S. 128) eingeschlagenen Verfahren.

I. Die Einwirkung eines beliebig bewegten Elementarquants auf ein zweites. Um die Einwirkung eines bewegten Elementarquants $e$ auf ein zweites $\varepsilon$ festzustellen, muß man bekanntlich erst das Viererpotential bilden, dessen Rotation der elektromagnetische Sechservektor wird. Man erhält für dieses Potential den Vektor $q$ mit den Komponenten

$$\left.\begin{aligned} q_x = \mathfrak{v}_x q_t,\ q_y = \mathfrak{v}_y q_t,\ q_z = \mathfrak{v}_z q_t,\ q_t = i c q_t \\ \text{mit} \qquad q_t = e\,.\,[Rc + \mathfrak{v}_x(x-\xi) + \mathfrak{v}_y(y-\eta) + \mathfrak{v}_z(z-\zeta)]^{-1} \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

aus der einfachen, bei v. Laue auch durchgeführten Überlegung, daß erstens das Potential ein der Vierergeschwindigkeit $\dfrac{1}{\sqrt{c^2 - \mathfrak{v}^2}}(\mathfrak{v}_x, \mathfrak{v}_y, \mathfrak{v}_z, ic)$ des erzeugenden Elementarquants $e$ paralleler Vektor und zweitens das Produkt aus ihm und dem Entfernungsvektor $[x-\xi,\ y-\eta,\ z-\zeta,\ ic(t-\tau) = -iR]$ der Skalar $e$ ist. Hierin sind, wie schon ersichtlich, die Koordinaten des Lichtpunkts, d. h. desjenigen Punktes der Weltlinie des ersten Elementarquants $e$, der auf dem Vorkegel des Aufpunkts liegt und von dem also die Wirkung ausgeht, mit lateinischen, die des Aufpunkts, in dem sich augenblicklich das zweite Elementarquant $\varepsilon$ befindet, mit entsprechenden griechischen Buchstaben bezeichnet. Dabei wird natürlich die Entfernung $R$ beider Punkte gleich dem Produkt aus der Lichtgeschwindigkeit $c$ und der Zeitdifferenz $t - \tau$, die mit umgekehrtem Zeichen zu nehmen ist, wenn $R$ vom Aufpunkt fortweist. So ergibt sich

ohne weiteres das Gleichungssystem (1), wenn man obigen beiden Bedingungen genügen will.

Wenn man nun, um die Rotation zu bilden, die Differentiation nach den Koordinaten $\xi\eta\zeta\tau$ des Aufpunkts durchführen will, so muß man darauf achten, daß die des Lichtpunkts $xyzt$ und seiner Geschwindigkeit $\mathfrak{v}_x\mathfrak{v}_y\mathfrak{v}_z$ auch noch implizite von $\xi\eta\zeta\tau$ abhängen wegen der Gleichung

$$R = -c(t-\tau) = \sqrt{(x-\xi)^2+(y-\eta)^2+(z-\zeta)^2}. \tag{2}$$

Es wird sich empfehlen, aus dieser Gleichung erst einmal die Differentialquotienten der „lateinischen" Koordinaten nach den „griechischen" zu bilden. Man erhält

$$dR = -c(dt-d\tau) = \frac{1}{R}[(x-\xi)(dx-d\xi)+(y-\eta)(dy-d\eta)+(z-\zeta)(dz-d\zeta)].$$

Der Klammerausdruck ist also $RdR$. Demnach ist

$$\left.\begin{aligned}(x-\xi)(dx-d\xi)+(y-\eta)(dy-d\eta)+(z-\zeta)(dz-d\zeta) &= RdR\\ \text{und}\quad dt-d\tau &= -\frac{1}{c}dR.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Andererseits ist aber

$$dx = \mathfrak{v}_x dt,\quad dy = \mathfrak{v}_y dt,\quad dz = \mathfrak{v}_z dt. \tag{4}$$

Setzt man dies in (3) ein, so erhält man

$$\begin{aligned}&[(x-\xi)\mathfrak{v}_x+(y-\eta)\mathfrak{v}_y+(z-\zeta)\mathfrak{v}_z]dt\\ &\quad = d\xi(x-\xi)+d\eta(y-\eta)+d\zeta(z-\zeta)+RdR.\end{aligned}$$

Hierin ersetze man $dR$ durch $-c(dt-d\tau)$ und vereinige die Glieder mit $dt$:

$$\begin{aligned}&[Rc+(x-\xi)\mathfrak{v}_x+(y-\eta)\mathfrak{v}_y+(z-\zeta)\mathfrak{v}_z]dt\\ &\quad = d\xi(x-\xi)+d\eta(y-\eta)+d\zeta(z-\zeta)+Rcd\tau.\end{aligned}$$

Man wird bemerken, daß der Faktor von $dt$ gerade der im Viererpotential auftretende Nenner, also gleich $e/q_t$ ist. Es ist demnach

$$\frac{e}{q_t}dt = d\xi(x-\xi)+d\eta(y-\eta)+d\zeta(z-\zeta)+Rcd\tau. \tag{5}$$

Hieraus fließen die Gleichungen

$$\frac{\partial t}{\partial\xi} = \frac{(x-\xi)q_t}{e}\cdots\qquad \frac{\partial t}{\partial\tau} = \frac{cRq_t}{e}. \tag{6}$$

Sie ergeben zusammen mit (4) die weiteren:

$$\frac{\partial x}{\partial\xi} = \frac{\mathfrak{v}_x(x-\xi)q_t}{e}\cdots\qquad \frac{\partial x}{\partial\tau} = \frac{\mathfrak{v}_x cRq_t}{e}\cdots \tag{7}$$

(Die nicht angeschriebenen Werte sind leicht zu ergänzen.)

Hieran schließt sich an wegen $dR = -c(dt - d\tau)$

$$\frac{\partial R}{\partial \xi} = -\frac{c(x-\xi)q_t}{e}\cdots \quad \frac{\partial R}{\partial \tau} = c\left(1 - \frac{cRq_t}{e}\right). \tag{8}$$

Bezeichnet man die Komponenten der Beschleunigung mit $b_x, b_y, b_z$, setzt also $dv_x = b_x dt \ldots$, so ist natürlich

$$\frac{\partial v_x}{\partial \xi} = \frac{b_x(x-\xi)q_t}{e}\cdots \quad \frac{\partial v_x}{\partial \tau} = \frac{b_x cRq_t}{e}\cdots \tag{9}$$

Bei der Bildung der Rotation braucht die Differentiation von $q_t$ sowie von $q_x, q_y, q_z, q_t$ nicht völlig ausgeführt zu werden; ich verstehe unter $\frac{d}{dt}$ den Differentialquotienten nach $t$ bei konstantem $\xi\eta\zeta$ und erhalte:

$$dq_t = -\frac{q_t^2}{c}\left[\frac{\bar{d}}{dt}\left(\frac{e}{q_t}\right)dt - v_x d\xi - \frac{c}{R}(x-\xi)d\xi - v_y d\eta - \frac{c}{R}(y-\eta)d\eta - v_z d\zeta - \frac{c}{R}(z-\zeta)d\zeta\right]$$

aus Gleichung (1) und (3), wobei $q_t$, wie natürlich, als eine Funktion seiner „Erzeugungszeit" $t$ und der Koordinaten $\xi\eta\zeta$ des Aufpunkts aufgefaßt wird. Statt dessen kann man natürlich $q_t$ auch als Funktion von $\tau$ und $\xi\eta\zeta$ ansehen, wobei dann die Formeln (6) benutzt werden müssen. Daraus ergibt sich

$$\frac{\partial q_t}{\partial \xi} = \frac{q_t^2}{e}\left[\frac{dq_t}{dt}\cdot\frac{x-\xi}{q_t} + v_x + \frac{c}{R}(x-\xi)\right]\cdots \quad \frac{\partial q_t}{\partial \tau} = \frac{cRq_t}{e}\frac{\bar{d}q_t}{dt}. \tag{10}$$

Hieraus folgt aber weiter nach (1) und (9):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial q_x}{\partial \xi} &= \frac{q_t^2}{e}\left[v_x\frac{\bar{d}q_t}{dt}\frac{x-\xi}{q_t} + v_x^2 + v_x\frac{c}{R}(x-\xi) + b_x(x-\xi)\right],\\
\frac{\partial q_x}{\partial \eta} &= \frac{q_t^2}{e}\left[v_x\frac{\bar{d}q_t}{dt}\frac{y-\eta}{q_t} + v_x v_y + v_x\frac{c}{R}(y-\eta) + b_x(y-\eta)\right],\\
\frac{\partial q_x}{\partial \zeta} &= \frac{q_t^2}{e}\left[v_x\frac{\bar{d}q_t}{dt}\frac{z-\zeta}{q_t} + v_x v_z + v_x\frac{c}{R}(z-\zeta) + b_x(z-\zeta)\right],\\
\frac{\partial q_x}{\partial \tau} &= \frac{q_t^2}{e}\left[v_x\frac{dq_t}{dt}\frac{cR}{q_t} + b_x cR\right]
\end{aligned}\right\} \tag{11}$$

und entsprechend für $q_y$ und $q_z$. Die Werte für $q_t$ erhält man aus (10) durch Multiplikation mit $ic$. Führt man $\lambda = ic\tau$ ein, so erhält man

$$\frac{\partial q_x}{\partial \lambda} = -iR\frac{q_t^2}{e}\left[v_x\cdot\frac{dq_t}{dt}\cdot\frac{1}{q_t} + b_x\right]\cdots \tag{12}$$

Nun bilde man die Rotation; ich beschränke mich auf

$$M_{\eta\zeta} = \frac{\partial q_z}{\partial \eta} - \frac{\partial q_y}{\partial \zeta} \quad \text{und} \quad M_{\xi\lambda} = \frac{\partial q_t}{\partial \xi} - \frac{\partial q_x}{\partial \lambda},$$

da die anderen Komponenten entsprechend gebaut sind:

$$\left.\begin{aligned} M_{\eta\zeta} &= \frac{q_t^2}{e}\left\{[(y-\eta)\,b_z-(z-\zeta)\,b_y]\right. \\ &\quad\left.+\left(\frac{1}{q_t}\frac{\bar{d}q_t}{dt}+\frac{c}{R}\right)[(y-\eta)\,\mathfrak{v}_z-(z-\zeta)\,\mathfrak{v}_y]\right\}, \\ M_{\xi\lambda} &= i\,\frac{q_t^2}{e}\left\{R\,b_x+\left(\frac{1}{q_t}\frac{\bar{d}q_t}{dt}+\frac{c}{R}\right)[R\,\mathfrak{v}_x+c\,(x-\xi)]\right\}. \end{aligned}\right\} \quad (13)$$

Hieraus berechnet sich die Kraft nach der Vorschrift

$$K_\xi = \varepsilon\,(\mathfrak{v}_\eta M_{\xi\eta}+\mathfrak{v}_\zeta M_{\xi\zeta}+\mathfrak{v}_\lambda M_{\xi\lambda}):\sqrt{c^2-\mathfrak{v}_\xi^2-\mathfrak{v}_\eta^2-\mathfrak{v}_\zeta^2}\ldots, \quad (14)$$

wobei ausdrücklich davon abgesehen werden soll, erst die Kraftdichte und etwa über das zweite Elementarquant das Integral dieser Kraftdichte zu bilden. Die Elementarquanten sind vielmehr wie unteilbare Punkte zu behandeln, und sollten sie, was wahrscheinlich ist, Ausdehnung besitzen (als „Löcher in der Welt"), so ist diese Tatsache in ganz anderer Weise zu berücksichtigen.

Die Größe $\mathfrak{v}_\lambda$ hat dabei den Wert $ic$.

II. Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom. Der einfachste Zustand des neutralen Wasserstoffatoms ist dann vorhanden, wenn beide Elementarquanten, der Kern mit der Ladung $e$ und das Elektron mit der Ladung $\varepsilon$, um den gemeinsamen Schwerpunkt Kreise mit den Halbmessern $r$ und $\varrho$ beschreiben, die sich umgekehrt wie ihre Massen $m$ und $\mu$ verhalten. Da die Bewegungen in derselben Ebene vor sich gehen, kann $z = \zeta = 0$ gesetzt werden. Ferner sei $\xi$ zur Zeit $\tau$ gleich 0, aber $\eta = \varrho$ und $\mathfrak{v}_\xi = -\varrho\,\omega$, $\mathfrak{v}_\eta = 0$. Da aber $\tau = t + \frac{R}{c}$ ist, so wird (zur Zeit $t$) $x = -r\sin\frac{\omega R}{c}$, $y = -r\cos\frac{\omega R}{c}$.

Hieraus berechnet sich

$$R^2 = r^2+\varrho^2+2\,r\,\varrho\cos\frac{\omega R}{c}. \quad (15)$$

$R$ ist Wurzel dieser transzendenten Gleichung. Weiter ist

$$\mathfrak{v}_x = -\omega y = r\,\omega\cos\frac{\omega R}{c},\quad \mathfrak{v}_y = \omega x = -r\,\omega\sin\frac{\omega R}{c},$$

$$b_x = -\omega^2 x = r\,\omega^2\sin\frac{\omega R}{c},\quad b_y = -\omega^2 y = r\,\omega^2\cos\frac{\omega R}{c},$$

$$\frac{e}{q_t} = cR+\mathfrak{v}_x(x-\xi)+\mathfrak{v}_y(y-\eta) = cR+\omega\,(y\,\xi-x\,\eta)$$

$$= cR+r\,\varrho\,\omega\sin\frac{\omega R}{c}.$$

Bezeichnet wie früher $\frac{\bar{d}}{dt}$ den Differentialquotienten bei konstantem $\xi$ und $\eta$, so ist

$$\frac{dR}{dt} = \frac{1}{R}\left(\frac{e}{q_t} - cR\right) = \frac{r\varrho\omega}{R}\sin\frac{\omega R}{c}.$$

Weiter wird, da $\xi$ und $\eta$ hierbei konstant bleiben sollen:

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{q_t^2}{e}\frac{d}{dt}\frac{e}{q_t} = -\frac{q_t^2}{e}\left[c\frac{\bar{d}R}{dt} + b_x(x-\xi) + b_y(y-\eta) + \mathfrak{v}_x^2 + \mathfrak{v}_y^2\right],$$

$$\frac{dq_t}{dt} = -\frac{q_t^2}{e}\left[\frac{c}{R}r\varrho\omega\sin\frac{\omega R}{c} - \omega^2(r^2 - y\eta) + r^2\omega^2\right],$$

$$= -\frac{q_t^2}{e}\left[\frac{c}{R}r\varrho\omega\sin\frac{\omega R}{c} - \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}\right].$$

Hieraus bestimmt sich:

$$\frac{1}{q_t}\frac{dq_t}{dt} + \frac{c}{R} = \frac{c}{R} - \frac{q_t}{e}\left[\frac{c}{R}r\varrho\omega\sin\frac{\omega R}{c} - \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}\right],$$

$$= \frac{q_t}{e}\left[\frac{c}{R}\frac{e}{q_t} - \frac{c}{R}r\varrho\omega\sin\frac{\omega R}{c} + \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}\right],$$

$$= \frac{q_t}{e}\left[c^2 + \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}\right] = \left[c^2 + \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}\right] : \left[cR + \omega r\varrho\sin\frac{\omega R}{c}\right].$$

Weiter ist

$$R\mathfrak{v}_x + c(x-\xi) = Rr\omega\cos\frac{\omega R}{c} - cr\sin\frac{\omega R}{c}.$$

Setzt man alle diese Werte in die Gleichung I (13) für $M_{\xi\lambda}$ ein, so erhält man

$$M_{\xi\lambda} = \frac{ie}{\left[cR + \omega r\varrho\sin\frac{\omega R}{c}\right]^2} \times \left\{ \left\{ Rr\omega^2\sin\frac{\omega R}{c} + \left(Rr\omega\cos\frac{\omega R}{c} - cr\sin\frac{\omega R}{c}\right)\frac{c^2 + \omega^2 r\varrho\cos\frac{\omega R}{c}}{cR + \omega r\varrho\sin\frac{\omega R}{c}} \right\} \right. \quad (16)$$

Da $\mathfrak{v}_\eta$ und $\mathfrak{v}_\zeta$ verschwinden, ist einfach

$$K_\xi = \varepsilon i c M_{\zeta\lambda} : \sqrt{c^2 - \mathfrak{v}_\xi^2} = i\varepsilon c M_{\xi\lambda} : \sqrt{c^2 - \varrho^2\omega^2}. \quad (17)$$

Solange $\omega R$ klein gegen $c$ ist[1]), kann man näherungsweise setzen:

$$M_{\xi\lambda} = \frac{ie}{c^3 R^2}\left\{\frac{r}{c} R^2\omega^3 + \left(rR\omega - rR\omega\frac{\omega^2 R^2}{2c^2} - rR\omega + cr\frac{\omega^3 R^3}{6c^3}\right)\cdot\frac{c}{R}\right\}$$

$$= \frac{ie}{c^3 R^2}\cdot\frac{2}{3}\frac{r}{c} R^2\omega^3.$$

$$M_{\xi\lambda} = \frac{ie}{c^3}\cdot\frac{2}{3} r\omega^3. \tag{18}$$

$$K_\xi = -\frac{2}{3}\frac{e\varepsilon}{c^3} r\omega^3 \tag{19}$$

und, weil $e = -\varepsilon$ ist:

$$K_\xi = \frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2}{c^3} r\omega^3. \tag{20}$$

Weil $K_\xi$ das entgegengesetzte Zeichen hat wie $v_\xi = -\varrho\omega$, wirkt es hemmend auf die Bewegung des Elektrons ein. Die Größe dieser Hemmungskraft, die durch das verzögerte Kernpotential erzeugt ist, verhält sich nun zu der durch die Bewegung des Elektrons selbst erzeugten im Betrage von $\frac{2}{3}\frac{\varepsilon^2}{c^3}\frac{d^2v}{dt^2}$ wie die Elektronen- zur Kernmasse. Denn für $\tau = 0$ ist $\frac{d^2v}{dt^2} = \frac{d^2v}{d\tau^2} = \varrho\omega^3$, also das Verhältnis beider Kräfte gleich $r:\varrho = \mu:m$. Die Verzögerung des Kernpotentials wirkt also so, als ob die durch die Ungleichmäßigkeit der Beschleunigung der Elektronenbewegung hervorgerufene Reibungskraft im Verhältnis $m:m+\mu$ vergrößert worden wäre.

Nach Sommerfeld[2]) äußert sich nun die Mitbewegung des Kernes für die Kreisbahnen im Wasserstoffatom darin, daß an Stelle der Elektronenmasse die sogenannte resultierende Masse tritt, die man aus jener erhält, wenn man sie in obigem Verhältnis verkleinert, und statt des wahren Bahnradius $\varrho$ die Entfernung vom Kern, also $r+\varrho$ statt $\varrho$, einsetzt. Da nun die Masse linear und der Bahnradius quadratisch in die Quantenbedingungen eingeht, so wirken diese Veränderungen ebenso, als

[1]) Da wegen der überwiegenden Kernmasse $R$ nur wenig von $\varrho$ verschieden ist, ist das Verhältnis $\frac{R\omega}{c}$ gleich dem Sommerfeldschen $\alpha$ $(0{,}73\,.\,10^{-2})$ im innersten Quantenkreise des H-Atoms, für die anderen noch kleiner.

[2]) A. Sommerfeld, Zur Quantentheorie der Spektrallinien, Ann. d. Phys. **51**, 1 ff., auf S. 36 bis 39, und „Atombau und Spektrallinien", 2. Aufl., S. 249 ff. Durch die empirischen Werte der Rydbergkonstanten des H und $He^+$ ist die Sommerfeldsche Verteilung des Quants auf Kern und Elektron, auf die wir uns hier berufen, vor jedem Zweifel gesichert.

ob man in diesen Bedingungen mit den ursprünglichen Größen, aber mit im Verhältnis $m : m + \mu$ verkleinertem $h$ rechnete; denn aus

$$2\pi \frac{\mu m}{m+\mu} (r+\varrho)^2 \frac{d\varphi}{dt} = nh$$

folgt

$$2\pi \mu \varrho^2 \frac{d\varphi}{dt} = n \cdot \frac{hm}{m+\mu}. \tag{21}$$

Zu demselben Ergebnis kommt man auch, wenn man das Wirkungsquant auf Elektron und Kern verteilt, was im umgekehrten Verhältnis der Massen geschehen muß.

Nun hatte ich in meiner vorigen Arbeit auf das Dasein einer „Normalzeit" des Elektrons im Betrage $\frac{h}{\mu_0 c^2} = 0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec geschlossen, nach deren ein- oder mehrmaligem Ablauf es in seinen Ruhraum wieder eintreten müßte, wenn es im Gleichgewichtszustande bleiben, d. h. nicht strahlen sollte.

Weil nun bei der Mitbewegung des Kernes das Quant in obiger Weise auf Kern und Elektron verteilt werden muß, kann die Normalzeit ihren Wert nicht behalten, sondern muß im Verhältnis $m : m + \mu$ verkleinert werden. Im selben Maße aber wächst die Reibungskraft, so daß sich also das Ergebnis herausstellt:

Die Normalzeit des Elektrons ist der auf dasselbe wirkenden Reibungskraft umgekehrt proportional. Ihren Hauptwert, $0{,}8 \cdot 10^{-20}$ sec. nimmt sie dann und nur dann ein, wenn sich das Elektron allein bewegt, so daß es unter der Wirkung seiner Hemmungskraft $\frac{2}{3} \frac{\varepsilon^2}{c^3} \frac{d^2\mathfrak{v}}{dt^2}$ steht.

Es muß also dem Elektron die Eigenschaft zugeschrieben werden, daß es auf diese Reibungskräfte nicht, wie die gewöhnliche Elektrodynamik verlangt, mit einer Verzögerung der Bewegung und mit Strahlung, sondern mit einer der Stärke der Hemmung umgekehrt proportionalen Schwankungszeit antwortet und die Strahlung immer dann vermeidet, wenn es beim Wiedereintritt in seinen Ruhraum eine volle Zahl von Schwankungen ausgeführt hat.

Bei Annahme dieser Regel bringt die Mitbewegung des Kernes für die Kreisbahnen des Elektrons keine Abweichung von der Orthogonalität des Ruhraumes zu der Weltlinie des Elektrons mit sich.

III. Die Normalzeit des Kernes. Auch der Kern bekommt bei der Verteilung des Quants einen, wenn auch nur kleinen Teil, nämlich $\frac{\mu}{m+\mu} \cdot nh$ ab. Es verhält sich also sein Anteil zu dem des Elektrons wie $\mu : m$. Dabei ist die auf ihn wirkende hemmende Kraft genau so groß wie auf jenes, nämlich $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3} r\omega^3 + \frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\varrho\omega^3$, nur daß jetzt der kleinere Anteil von der Eigenbewegung und der größere von der Retardierung des Potentials seines Partners, d. h. des Elektrons, herrührt. Natürlich berechnen sich beide Anteile für den Kern in derselben Weise wie für das Elektron, und das führt bei ihm für den von der Eigenbewegung herrührenden Teil auf den kleinen Faktor $r$ und für den vom Elektron stammenden auf den größeren $\varrho$.

Demnach heißt die Quantenbedingung für den Kern allein [vgl. Gl. (21)]:

$$2\pi m r^2 \frac{d\varphi}{dt} = n\frac{h\mu}{m+\mu}, \tag{22}$$

und hieraus berechnet sich eine Schwankungszeit vom Betrage $\frac{h\mu}{(m+\mu)m_0c^2}$, also wesentlich kleiner als für das Elektron. Das rührt einerseits daher, daß die Fremdkraft, die ihren Ursprung in der Verzögerung des Elektronenpotentials hat, so sehr gegen die Eigenkraft überwiegt. Man kann wohl das für das Elektron abgeleitete Gesetz von der umgekehrten Proportionalität zwischen Schwankungszeit und Hemmungskraft auch auf den Kern anwenden und kommt dann zu dem Ergebnis, daß dieser, wenn er sich allein überlassen wäre, die Normalzeit $\frac{h}{m_0c^2}$ besitzen würde. Es ist demnach die Schwankungszeit nicht nur der hemmenden Kraft, sondern auch der Masse des Elementarquantums umgekehrt proportional. Das führt zu weiteren interessanten Folgerungen, da man dieselben Schlüsse wie für den H-Kern auch für den He-Kern ziehen kann: denn die Elektronenbewegungen im $He^+$-Atom erfolgen ganz analog denen des H-Atoms. Man hat also für den He-Kern rund ein Viertel der Schwankungszeit des H-Kernes anzunehmen, was vielleicht so zu erklären ist, daß jeder der vier im He-Kern enthaltenen H-Kerne an sich die volle Periode besitzt, aber jeder gegen den anderen um $90^0$ in der Phase verschieden ist, so daß der gesamte He-Kern schon nach einer Viertelperiode in den Anfangszustand zurückkehrt. Natürlich gelten diese Überlegungen nur theoretisch für den Fall, daß nur der Atomkern eine Quantenbewegung ausführt; in Wirklichkeit wird er stets

dabei mit einem Elektron gekoppelt sein, wodurch die Hemmungskraft ungeheuer vergrößert und die Schwankungszeit im selben Maße verkleinert wird.

IV. Das He-Atommodell mit zwei im selben Kreise umlaufenden Elektronen. Läßt man in dem Modell des aus zwei Elementarquanten bestehenden Atoms die Massen und Ladungen der beiden einander gleich werden, so erhält man das eigentümliche Ergebnis, daß die von einem der beiden Elementarquanten auf das andere vermöge seines retardierten Potentials ausgeübte Kraft, die jetzt wegen des gleichen Vorzeichens beider Ladungen beschleunigend statt verzögernd wirkt, in erster Annäherung gerade die Hemmungskraft aufhebt, die jenes auf sich selbst ausübt. Das müßte z. B. in dem viel erörterten He-Modell der Fall sein, in dem ein ruhender Kern von zwei Elektronen im gleichen Kreise umlaufen wird. Man sollte nun annehmen, daß dadurch gerade die Bildung solcher Atome begünstigt würde; um so auffallender ist es, daß die experimentellen Befunde alle dagegen sprechen. Nun hat man allerdings bei der Berechnung der abstoßenden Kraft $K_\eta$, die ein Elektron auf das andere ausübt, die retardierten Potentiale bisher unberücksichtigt gelassen; aber auch mit deren Einbeziehung nach den Formeln unseres Abschnittes I würde man nur erhalten:

$$K_\eta = \frac{e^2}{4\varrho^2}\frac{1}{\sqrt{\cos^2 w - w^2}}\left[\left(1+\frac{w\sin w}{\cos w}\right)^2+\frac{w^2}{\cos^2 w}\left(\sin w+\frac{w}{\cos w}\right)^2\right] : \left[1+\frac{w\sin w}{\cos w}\right]^3, \tag{23}$$

worin $w = \frac{R\omega}{2c}$, $R$ der Abstand der beiden Elektronen ist. Entwickelt man das nach Potenzen der immer noch kleinen Größe $w$, so erhält man

$$K_\eta = \frac{e^2}{4\varrho^2}(1+2w^4\ldots), \tag{24}$$

also eine minimale Abweichung gegenüber dem üblichen Verfahren.

Die Nichtexistenz des Modells bleibt also bestehen. Der Grund dafür scheint mir nun gerade in dem Ausgleich der Antriebs- und der Hemmungskraft zu liegen, die auf jedes Elektron von dem anderen und von ihm selbst ausgeübt werden. Wenn der Ausgleich nur angenähert erfolgt, bleibt eine Restkraft von ganz geringem Betrage übrig, was nach dem Proportionalitätssatze eine riesige Schwankungszeit, also einen sehr großen Bahnradius zur Folge hätte. Würden sich beide Kräfte aber genau aufheben, so würden die Elektronen wie bei einer gleichförmigen

oder einer Hyperbelbewegung gar keinen Quantenbedingungen unterworfen sein. Beides scheint mir gleich unmöglich zu sein.

Das gleiche wie für das Heliummodell kommt übrigens für alle Ringmodelle heraus, in denen zwei oder mehrere Elektronen im gleichen Kreise umlaufen sollen. Ganz unabhängig von ihrer Anzahl ergibt sich nämlich infolge der Retardierung der Potentiale der übrigen Elektronen eine beschleunigende Kraft auf jedes von ihnen im Gesamtbetrage von $\frac{2}{3}\frac{e^2}{c^3}\varrho\omega^3$ in erster Annäherung, die also die eigene Hemmungskraft beinahe aufhebt. Daraus folgt dann ebenso wie beim Helium die Unmöglichkeit eines solchen Modells.

Als Frucht dieser Untersuchungen ergibt sich also erstens, daß die Schwankungszeit des Elektrons, die ich zur Erklärung seiner Quantenbahnen angenommen hatte, sich umgekehrt wie die Hemmungskraft verhält, und zweitens, daß die Schwankungszeit des Atomkerns zu der des Elektrons im umgekehrten Verhältnis der Massen steht. Drittens läßt sich ein Verständnis für das Nichtauftreten gemeinsamer Bahnen, in denen mehrere Elektronen umlaufen sollen, gewinnen.

Weiter möchte ich es als ziemlich zwecklos ansehen, die Kraft, die ein Elektron bei ungleichmäßiger Beschleunigung auf sich selbst ausüben soll, als nicht vorhanden anzusehen, weil es in den Quantenbahnen nicht strahlt. Mit demselben Rechte muß man dann die aus der Verzögerung der Potentiale sich ergebende Hemmungskraft leugnen, die zwischen Kern und Elektron wirkt und die sich aus der strengen Durchrechnung der elektrodynamischen Formeln ergibt. Nicht die Kräfte soll man leugnen nur die Wirkungen sind andere, und das hat seinen tiefsten Grund in der von einem Punkte verschiedenen Ausdehnung der Elektronen und Protonen, die man aber trotzdem nicht in Ladungselemente auflösen darf, da diese keine Daseinsberechtigung haben. Wegen dieses eigentümlichen Ersatzes eines punktförmigen durch ein ausgedehntes und doch unteilbares Gebilde treten eben ganz neue Gesetze, die Quantengesetze, auf, die wir zunächst einmal empirisch aufstellen müssen, und dazu hoffe ich mit dieser Arbeit einen Beitrag geliefert zu haben.

# Über Reißverfestigung und Reißerholung von Zinkkristallen.

Von **E. Schmid** in Berlin-Dahlem.

(Eingegangen am 14. Mai 1925.)

**Gedehnte Zn-Kristalle zeigen eine mit der Weite der vorangegangenen Dehnung ansteigende Zerreißfestigkeit. Diese Reißfestigkeitserhöhung kann durch Einschalten einer Erholungspause von geeigneter Temperatur zwischen Dehnung und Zerreißversuch unter Erhaltung der Gitterlage wieder rückgängig gemacht werden.**

Die plastische Deformation von Kristallen ist mit Eigenschaftsänderungen derselben verknüpft, deren auffälligste die Verfestigung gegenüber weiterer Formänderung ist. Die Ursache sieht man in inneren Veränderungen (Störungen) der Kristalle, vor allem entlang der wirkenden Gleitflächen. Diese Gitterstörungen als Deformation der Atomanordnungen des ungestörten Gitters z. B. durch Röntgenogramme quantitativ zu erfassen, ist bisher nicht gelungen. Die Meinungen über ihre Art und Größe gehen heute noch weit auseinander. Da scheint es nun nicht unerwünscht, zunächst einen experimentell einfacheren Weg zu gehen und die Gitterstörungen in allen ihren Äußerungen zu studieren. Vielleicht wird man so auf indirektem Wege ihrem Wesen näherkommen können.

In der vorliegenden Notiz soll nur über zwei damit zusammenhängende Erscheinungen kurz berichtet werden, die an gedehnten Zinkkristallen beobachtet wurden und in einer von der Größe der plastischen Dehnung abhängigen Erhöhung der Zerreißfestigkeit — Reißverfestigung — bzw. in einer darauf folgenden Erniedrigung derselben durch Einschaltung einer Erholungspause bei erhöhter Temperatur unter Erhaltung der Gitterlage — Reißerholung — bestehen[1]).

Auf die Reißverfestigung war bereits seinerzeit kurz hingewiesen worden[2]). Es hatte sich nämlich gezeigt, daß bei Zimmertemperatur um mehrere 100 Proz. durch Gleitung entlang der Basisfläche gedehnte Zinkkristalle bei — 185° C erst bei erheblich größeren Normalspannungen auf die Prismenreißfläche zerrissen, als in flüssiger Luft um nur 20 bis 30 Proz. gedehnte. Trat hingegen die wirkende Gleitfläche (Basis) auch als Reißfläche auf, so zeigte sich leidliche Konstanz der für den Eintritt

[1]) Da eine Fortsetzung dieser Versuche zurzeit nicht möglich ist, erfolgt die Veröffentlichung in dieser vorläufigen Form.

[2]) E. Schmid, Verh. d. Int. Kongr. f. angew. Math. und Mech. Delft 1924.

des Bruches verantwortlichen Normalspannung[1]), trotz der in flüssiger Luft auftretenden Dehnungen zwischen 0 und 113 Proz. Die auftretenden Streuungen lagen eher nach der Seite einer Abnahme der Reißfestigkeit durch Dehnung denn nach der einer Zunahme.

In der Tabelle sind nun die Ergebnisse einer Reihe von Zerreißversuchen bei — 185° C wiedergegeben, die an Stücken von vorher bei Zimmertemperatur verschieden weit gedehnten Zinkkristallen durchgeführt wurden[2]). Die Zahlen der Tabelle zeigen einen erheblichen Anstieg der Zerreißfestigkeit der Kristallbänder mit zunehmender Weite der Dehnung. Nach sechsfacher Dehnung ist die Zerreißfestigkeit — und wegen der guten Konstanz der Endlage des Kristallgitters in gedehnten Zn-Kristallen[3]) auch die Normalspannung auf die Prismenreißfläche — 3,8 mal so groß, als nach 50 proz. Dehnung

Tabelle.
Reißverfestigung und Reißerholung von Zn-Kristallen.

| Dehnung | Zerreißfestigkeit der Kristallbänder bei — 185° C | | Erholung |
|---|---|---|---|
| | unmittelbar nach der Dehnung kg/mm² | nach einer Erholung von 2 Minuten bei — 185° C kg/mm² | Proz. |
| 6,0 | 9,8 | — | — |
| 5,0 | 9,6 | 5,4 | 44 |
| 5,0 | > 8,0[4]) | 4,6 | > 42,5 |
| 4,8 | 8,4 | 6,2 | 26,2 |
| 4,5 | 8,2 | — | — |
| 4,0 | 7,3 | — | — |
| 2,6 | 5,5 | 3,4 | 38,2 |
| 2,0 | 3,2 | — | — |
| 1,5 | 2,6 | — | — |

Während die im plastisch gedehnten Kristall vorhandenen Gitterstörungen die Reißfestigkeit der wirksamen Gleitfläche gar nicht oder nur wenig (nach der Seite einer Schwächung) zu beeinflussen scheinen,

[1]) Vgl. hierzu E. Schmid, l. c.

[2]) Diese Dehnung geschah mit mittlerer Geschwindigkeit (etwa 10 Min. Versuchsdauer) jeweils bis zum Zerreißen. Die verschiedene Weite der Dehnung wurde durch Verwendung von Kristallen mit verschiedenen Ausgangslagen der Gleitelemente erreicht. Die Zerreißversuche bei — 185° C wurden ebenfalls in einem Schopperschen Festigkeitsprüfer, und zwar mit einer Belastungsgeschwindigkeit von 100 g in 15 Sekunden ausgeführt. Die Kristalle zeigten hierbei kaum noch Dehnung. Diese blieb immer (und zwar in der Regel weit) unter 3 Proz.

[3]) Die als Reißfläche auftretende Prismenfläche erster Art schließt mit der Längsachse einen Winkel von etwa 60° ein.

[4]) Dieser Kristall hat als bisher einziger bei — 185° C eine kurze Prismennachdehnung gegeben, während welcher die Belastung in unbekannter Weise abnahm. 8 kg stellt die Spannung im Moment der Ausbildung der Nachdehnung dar.

erhöhen sie die Reißfestigkeit einer diese Gleitflächenschar durchschneidenden Kristallfläche in, mit der Dehnung zunehmender, erheblicher Weise.

Außer der Weite der Dehnung wird man wohl auch hier, wie es bei der Verfestigung gegen plastische Dehnung der Fall ist[1]), einen Einfluß der Geschwindigkeit, mit der die Dehnung erfolgt und der Temperatur auf den Grad der Gitterstörungen und somit der Verfestigung erwarten. In der Tat zeigt ein bei gewöhlicher Temperatur sehr langsam (in 1 Stunde) auf das sechsfache gedehnter Kristall die geringe Zerreißfestigkeit von 5.8 kg/mm² bei — 185° C (vgl. hierzu die Tabelle).

Am Steinsalz ist die Reißverfestigung durch plastische Deformation von M. Polanyi[2]) und insbesondere von A. Joffé[3]) festgestellt worden. Letzterer gibt auch den Zusammenhang zwischen Reißfestigkeit und — bei erhöhter Temperatur vorgenommener — Deformation. Auch in diesem Falle fallen, wie in dem hier besprochenen, wirkende Gleitfläche und Spaltfläche nicht zusammen.

Der Nachweis, daß die eingangs erwähnte Verfestigung gegen plastische Deformation (Erhöhung des Gleitwiderstandes) mit der Zeit oder durch leichte Temperaturerhöhung wieder zum Verschwinden gebracht werden kann[4]), was auf ein dadurch bewirktes Ausheilen der Gitterstörungen schließen läßt, läßt auch ein Absinken der erhöhten Zerreißfestigkeit mit der Zeit oder bei Temperaturerhöhung erwarten. Eine solche „Reißerholung" konnte in der Tat nachgewiesen werden.

Wird der Zn-Kristall nicht unmittelbar nach der Dehnung einem Zerreißversuch in flüssiger Luft unterworfen, sondern eine Pause (bei leicht erhöhter Temperatur) dazwischengeschaltet, so ergibt sich eine erheblich kleinere Zerreißfestigkeit. Die Tabelle zeigt dies für einige Fälle. Nachbarstücke der unmittelbar nach der Dehnung einem Zerreißversuch in flüssiger Luft unterworfenen Kristallbänder (Spalte 2) waren vorher einer Erholungspause von 2 Min. bei 80° C ausgesetzt worden. In allen Fällen zeigt sich eine beträchtliche Abnahme der Zerreißfestigkeit nach der Erwärmung, im Mittel um etwa 37 Proz[5]). Eine Rekristallisation als Ursache dieser Entfestigung anzusehen, erscheint nicht möglich, da durch die angegebene Erhitzung in keinem Falle an gedehnten Zn-Kri-

[1]) M. Polanyi und E. Schmid, Verh. d. D. Phys. Ges. **4**, 27, 1923.

[2]) M. Polanyi, ZS. für Elektrochem. **28**, 16, 1922.

[3]) A. Joffé, M. W. Kirpitschewa und M. A. Lewitzky, ZS. f. Phys. **22**, 286, 1924.

[4]) M. Polanyi und E. Schmid, l. c.

[5]) Bei Zimmertemperatur erfolgt die Erholung erheblich langsamer. Nach einstündiger Ruhepause war ein deutlicher Erholungseffekt noch nicht nachweisbar.

stallen Kornneubildung[1]) beobachtet werden konnte (20 Versuche). Die Prismenreißflächen zeigten nach der Erhitzung dieselbe typische Lage im Bande wie vorher. In zwei Fällen wurde das unmittelbar nach der Dehnung in flüssiger Luft gerissene Band 2 Min. auf 80° C erhitzt und neuerlich in der Kälte gerissen. Die Reißflächen verliefen parallel den vor der Erhitzung erhaltenen[2]).

Die durch Gleitung nach einer anderen kristallographischen Fläche erhöhte Reißfestigkeit einer Kristallfläche kann also, wie die Tabelle zeigt, unter völliger Erhaltung der makroskopischen Gitterlage wieder herabgesetzt werden. Die Reißverfestigung kann durch Reißerholung (zum mindesten teilweise) wieder rückgängig gemacht werden.

Vielleicht spielt eine solche Reißerholung auch bei dem von A. Joffé und M. Lewitzky beobachteten Absinken der Zerreißfestigkeit verfestigter Steinsalzkristalle eine Rolle[3]).

Zusammenfassend läßt sich somit sagen, daß die bei der plastischen Dehnung auftretenden Veränderungen des Kristalls, die sich vor allem in einer Schubverfestigung der wirkenden (und auch latenter) Gleitflächen äußern, auch eine Reißverfestigung von die Gleitflächen durchschneidenden Kristallflächen bewirken. Wie die Schubverfestigung, nimmt auch die Reißverfestigung mit zunehmender plastischer Dehnung zu. Und analog wie die Verfestigung gegen plastische Deformation (zufolge der thermischen Bewegung der Gitterpunkte) durch Erholung wieder aufgehoben werden kann, erfährt auch die erhöhte Reißfestigkeit hierdurch eine Abnahme. So wie die Kristallverfestigung eine Schubverfestigung (Formverfestigung) und eine Reißverfestigung umfaßt, umfaßt demnach auch die Kristallerholung eine Schuberholung und eine Reißerholung.

Fräulein Schulz sei auch an dieser Stelle für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Versuche bestens gedankt.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie.

---

[1]) Selbst nicht an den mit einer Schere abgeschnittenen Enden der Bänder.

[2]) Die Reißfestigkeiten betrugen hier nach der Erhitzung 6,4 und 6,8 kg/mm² gegen 7,3 und 8,2 kg/mm² vorher. Die Kristalle hatten sich also nur um 12,3 und 17,6 Proz. erholt. Wegen des den übrigen Versuchen gegenüber veränderten Ausgangszustandes für die Erholung — die Kristalle könnten durch geringe Dehnung in der Kälte eine zusätzliche Verfestigung erfahren haben — sind die nach der Erholung erhaltenen Reißfestigkeiten nicht in der Tabelle eingetragen.

[3]) A. Joffé und M. Lewitzky, ZS. f. Phys. **31**, 576, 1925.

# Über eine Einwirkung von Strahlung auf Gasgemische.

Von **Hermann Senftleben** in Marburg (Lahn).

(Eingegangen am 15. Mai 1925.)

**Bei Bestrahlung eines Gemisches aus einem mehratomigen Gase und einem Dampfe mit der Resonanzlinie des Dampfes tritt ein scharf einsetzender und relativ einfach meßbarer Effekt auf. Es wird gezeigt, daß dieser sich als eine Änderung des Wärmeleitvermögens des Gases deuten läßt, welche ihre Ursache in der durch Stöße zweiter Art hervorgerufenen Dissoziation des mehratomigen Gases hat. Durch diesen Effekt wird eine Bestimmung der Dissoziationswärme mehratomiger Gase ermöglicht, und er läßt sich auch umgekehrt zum Nachweis des Anregungszustands von Gasen benutzen.**

Die Wärmeleitfähigkeit von Gasen ist bereits mehrfach Gegenstand von Untersuchungen gewesen, um aus ihrer Größe und ihrer Temperaturabhängigkeit Rückschlüsse auf den Molekularzustand des Gases zu ziehen [1]). Der Wert des Wärmeleitvermögens ist außer durch die Zahl der Freiheitsgrade und die Masse der Gasmoleküle wesentlich durch deren Dimensionen bestimmt, und die Messung des Wärmeleitvermögens gibt daher die Möglichkeit, auf die Größe der Moleküle zu schließen. Es ist also zu erwarten, daß Veränderungen derselben, z. B. durch Dissoziation oder Assoziation, sich durch Änderungen des Wärmeleitvermögens bemerkbar machen. Allerdings tritt speziell im Falle thermischer Dissoziation hierzu noch ein weiterer Effekt, der sich dem eben angegebenen überlagert und ihn unter Umständen völlig unmerkbar macht. Das ist die scheinbare Zunahme des Wärmeleitvermögens, die infolge des Transports von Dissoziationsenergie von heißeren zu kälteren Stellen des Gases stattfindet, und zwar in der Weise, daß die durch Dissoziation an heißeren Stellen entstandenen Dissoziationsprodukte durch Diffusion an kältere Stellen gelangen, dort wieder assoziieren und hierbei die Dissoziationswärme abgeben, so daß eine Wärmeübertragung im Gase stattfindet, welche die eigentliche Wärmeleitung um das Mehrfache übersteigen kann. Dieser zuerst von Magnanini und Malagnini [2]) beobachtete, von Nernst zuerst gedeutete [3]) Effekt ist mehrfach untersucht worden [4]) und hat die Bestimmung der Dissoziationswärme des betreffenden Gases ermöglicht, speziell die des Wasser-

[1]) A. Eucken, Phys. ZS. **12**, 1101, 1911; **14**, 324, 1913.

[2]) Magnanini und Malagnini, N. Cim. **6**, 352, 1897.

[3]) Vgl. Lincei Rend., Juli 1897, S. 22, und Ann. d. Phys. 1904 (Boltzmann-Festschrift), S. 904.

[4]) Z. B. O. J. Stafford, ZS. f. phys. Chem. **77**, 66, 1911.

stoffs [Langmuir[1]) und Isnardi[2])]. Von dieser Erscheinung, die nur bei thermischer Dissoziation in Frage kommt, wird im folgenden, wo es sich um eine auf andere Weise hervorgebrachte Dissoziation handelt, ganz abgesehen werden. Gegenstand der Untersuchung wird nur die reine, durch Molekularstöße verursachte Wärmeleitung sein.

Bei genügend hohem Druck des untersuchten Gases, genauer gesagt, wenn die mittlere freie Weglänge klein gegen die Apparatdimensionen ist, läßt sich auf Grund der Anschauungen der kinetischen Gastheorie die Wärmeleitfähigkeit eines Gases aus den molekularen Konstanten desselben berechnen[3]).

Der Wärmestrom $G$, der längs einer Richtung $x$ infolge der Temperaturdifferenz $dT$ fließt, ist

$$G = -l\frac{dT}{dx},$$

wobei $l$, der Koeffizient der Wärmeleitung, durch folgende Gleichung bestimmt ist:

$$l = \frac{fk\bar{c}}{6\sqrt{2}\pi\delta^2}.$$

Hierbei ist $f$ die Zahl der Freiheitsgrade des Gasmoleküls, $k$ die Boltzmannsche Konstante (Gaskonstante pro Molekül), $\bar{c}$ die mittlere Molekulargeschwindigkeit und $\delta$ der Moleküldurchmesser. Eine Änderung des Molekularzustands wird sich durch eine Änderung von $\bar{c}$, $f$ und vor allem $\delta$ bemerkbar machen. Im Falle der Dissoziation eines zweiatomigen Gases, der im folgenden näher untersucht werden wird, wird $\bar{c}$ um $\sqrt{2}$ zunehmen: allerdings wird diese Zunahme durch die Abnahme der Zahl der Freiheitsgrade von fünf auf drei einigermaßen kompensiert. Aber $\delta$ wird bei der Dissoziation abnehmen und dadurch ein Anwachsen von $l$ bewirken. Quantitative Folgerungen sollen hieraus zunächst nicht gezogen werden, sondern es soll nur darauf hingewiesen werden, daß die Aussicht besteht, daß das Wärmeleitvermögen eines Gases bei Dissoziation desselben zunimmt, und daß umgekehrt die Möglichkeit vorhanden ist, aus einer Zunahme des Wärmeleitvermögens auf eine Dissoziation zu schließen.

Zur experimentellen Untersuchung dieser Fragen handelte es sich also darum, die Änderung des Wärmeleitvermögens eines Gases zu untersuchen, wenn dieses zur Dissoziation gebracht wurde. Um eventuelle sehr kleine Effekte feststellen zu können, war es nötig, eine möglichst

[1]) I. Langmuir, ZS. f. Elektrochem. **20**, 498, 1914, und **23**, 217, 1917.
[2]) T. Isnardi, ebenda **21**, 405, 1915.
[3]) Siehe z. B. Cl. Schaefer, Einf. in die theor. Physik, Bd. 2, S. 380.

empfindliche Methode zur Messung des Wärmeleitvermögens in Anwendung zu bringen. Am geeignetsten erwies sich die Methode von Schleiermacher[1]). Diese besteht in folgendem: In dem mit dem zu untersuchenden Gas gefüllten Gefäß wird ein Draht ausgespannt, der durch einen elektrischen Strom auf eine bestimmte Temperatur gebracht wird. Die Gefäßwände werden auf einer anderen Temperatur gehalten, so daß ein Wärmestrom von dem Draht nach den Gefäßwänden übergeht. Zur absoluten Messung des Wärmeleitvermögens gibt man dem Gefäß zweckmäßig eine bestimmte Form. Dies war bei meinen Untersuchungen nicht nötig, da es bei ihnen nur auf Änderungen des Wärmeleitvermögens ankam. Die Temperatur des Drahtes wird aus seinem Widerstand bestimmt. Mißt man außerdem die dem Drahte zugeführte elektrische Energie, so sind alle Größen bekannt, um das Wärmeleitvermögen des Gases zu berechnen.

Im stationären Zustand muß die durch das Gas abgeleitete Wärmemenge, welche ja eine Funktion des Wärmeleitvermögens ist, gleich der dem Draht zugeführten elektrischen Energie sein. Ist $Q$ diese im stationären Zustand dem Draht zugeführte elektrische Energie, $l$ der Koeffizient des Wärmeleitvermögens des Gases, $T$ die Temperatur des geheizten Drahtes, $T_0$ die der Gefäßwände, so ist:

$$Q = Cl(T - T_0),$$

wobei $C$ eine durch die Gefäßform bestimmte Konstante ist. Bezeichnet man die Heizstromstärke mit $i$, den Widerstand des Drahtes bei der Temperatur $T$ mit $w$, bei der Temperatur $T_0$ mit $w_0$, so ist:

$$T - T_0 = \frac{w - w_0}{\alpha \cdot w_0}$$

($\alpha$ = Temperaturkoeffizient des Widerstandes) und

$$Q = i^2 w = C \cdot l \frac{w - w_0}{\alpha w_0}.$$

Hieraus folgt:

$$l = \frac{i^2 w w_0 \alpha}{C(w - w_0)}.$$

Ändert sich bei konstant gehaltenem Heizstrom das Wärmeleitvermögen um $dl$ und damit der Widerstand um $dw$, so ist:

$$\frac{dl}{l} = \frac{w_0}{w - w_0} \cdot \frac{dw}{w},$$

d. h. die relative Änderung des Wärmeleitvermögens kann durch die Widerstandsänderung gemessen werden.

[1]) A. Schleiermacher, Wied. Ann. **34**, 623, 1888.

Vermittelst dieser Methode konnte also geprüft werden, ob sich das Wärmeleitvermögen eines Gases bei einsetzender Dissoziation merklich ändert. Die zur Dissoziation erforderliche Energiezufuhr sollte aber, um ein Eintreten des oben besprochenen Nernstschen Effekts zu vermeiden, auf nichtthermischem Wege erfolgen. Eine Möglichkeit hierzu boten die Resultate der Untersuchungen über die Einwirkung von Strahlungsenergie auf Gase. Nach den heutigen Anschauungen hierüber [Stern und Volmer[1])] besteht die Einwirkung des Lichtes auf die im Gase vorhandenen Moleküle darin, daß eine Molekülart durch Absorption der Strahlung in einen energiereicheren „angeregten" Zustand übergeht. Diese Anregungsenergie kann, wenn mehrere Molekülarten vorhanden sind, entweder bei einer sekundären Reaktion des angeregten Moleküls mit anderen Molekülen verbraucht oder auch an andere Moleküle weitergegeben und von diesen zu einer sekundären Reaktion verwandt werden, an der der primär angeregte Stoff unbeteiligt ist. Dieser Vorgang der Energieübertragung von angeregten Atomen auf andere mit ihnen zusammentreffende Atome ist besonders von Franck und seinen Schülern untersucht worden. Er wird nach Franck[2]) ein „Stoß zweiter Art" genannt, in Erweiterung dieses ursprünglich von Klein und Rosseland[3]) für die Zusammenstöße von Elektronen und Atomen aufgestellten Begriffs.

Die Dissoziation mehratomiger Moleküle kann als solche sekundäre Reaktion aufgefaßt werden. So ist von Franck und Cario[4]) nachgewiesen worden, daß Wasserstoff dissoziiert, falls er mit Quecksilberdampf gemischt und dieser letztere durch Bestrahlung angeregt wird. Hierdurch ist also die Möglichkeit einer Dissoziation eines Gases ohne thermische Energiezufuhr gegeben.

Zur Untersuchung gelangte zunächst als dissoziierendes Gas der Wasserstoff, dem als energieaufnehmendes Gas Quecksilberdampf beigemischt war, da ja bei diesem Gemisch der Nachweis der Dissoziation bereits vorlag. Der Wasserstoff wurde elektrolytisch entwickelt, über heißes Palladiumasbest geleitet, mit Phosphorpentoxyd getrocknet und durch flüssige Luft hindurch in das Meßgefäß geleitet. Der Druck betrug 10 bis 20 mm, weil nach den Resultaten von Cario und Franck (l. c.) bei diesem Druck die Ausbeute an Stößen zweiter Art am günstigsten ist. In dem Gefäß befanden sich einige Tropfen Quecksilber,

---

[1]) O. Stern und M. Volmer, Phys. ZS. **20**, 183, 1919.
[2]) J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.
[3]) O. Klein und S. Rosseland, ebenda **4**, 46, 1921.
[4]) G. Cario und J. Franck, ebenda **11**, 161, 1922.

um darin stets gesättigten Quecksilberdampf zu haben. Es wurde zunächst nur bei Zimmertemperatur gearbeitet, so daß der Quecksilberdampfdruck etwa 0,001 mm betrug. Das Gefäß wurde vor den Versuchen stark evakuiert und zusammen mit dem Meßdraht erhitzt, um fremde Gase möglichst zu beseitigen. Bei einem Teil der Versuche wurde ein Glasgefäß mit aufgekitteter Quarzplatte, bei einem anderen ein ganz aus Quarz bestehendes Gefäß benutzt.

Als Lichtquelle diente eine Quarzglasquecksilberlampe, die, um die Selbstumkehr der Linien zu verhindern, mit Wasser gekühlt und deren Stromfaden durch einen Magnet an die Rohrwandung gedrückt werden konnte.

Der Meßdraht, etwa 0,03 mm stark, wurde als unbekannter Widerstand in eine Wheatstonesche Brückenanordnung eingeschaltet: als Heizstrom diente der Meßstrom selber.

Zur Ausführung der Versuche wurde dieser Strom so stark gewählt, daß der Meßdraht sich erhitzte, und zwar auf etwa 100° über Zimmertemperatur (aus der Widerstandszunahme berechnet). Die Widerstandsverhältnisse wurden so eingestellt, daß das Galvanometer (Zeigerinstrument von einer Empfindlichkeit von etwa $10^{-6}$ Amp.) in der Brücke stromlos war. Wurde jetzt das Meßgefäß mit dem Licht der Quecksilberlampe bestrahlt, so gab das Galvanometer einen deutlichen Ausschlag, und zwar in dem Sinne, daß er eine Abnahme des Meßdrahtwiderstands anzeigte[1]). Dies entsprach einer Temperaturabnahme des Drahtes, und es lag nahe, in diesem Vorgang den gesuchten Einfluß der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Dissoziation des Wasserstoffs auf die Wärmeleitfähigkeit des Gases zu sehen. Denn, wie oben auseinandergesetzt, ist eine Zunahme dieser Größe zu erwarten, und eine solche ruft eine Abkühlung und damit Widerstandsabnahme hervor, wie sie ja beobachtet wurde. Die Größe dieses Effektes schwankte stark mit der Intensität der Lampe und den Bedingungen im Meßgefäß. Der Größenordnung nach lag die relative Änderung des Wärmeleitvermögens bei 1 Prom. und stieg unter günstigen Umständen bis 1 Proz. Zu betonen ist noch,

[1]) Ein Effekt in demselben Sinne zeigte sich übrigens auch bei Bestrahlung des Gases mit Röntgenstrahlen. Die Wirkung der Röntgenstrahlung auf das Gas besteht im wesentlichen in einer Ionisation desselben, und es dürfte sich hierbei um einen ähnlichen Vorgang handeln, wie er von A. Thiel und F. Ritter beschrieben wird (ZS. f. anorg. Chem. **132**, 133, 1923). Diese Autoren benutzten eine der oben beschriebenen ähnliche Versuchsanordnung für Druckmessungen und beobachteten beim Einschalten von Geisslerröhren, die an dieselbe Apparatur angeschmolzen waren, Widerstandsänderungen des Drahtes.

daß der Effekt scharf mit dem Auffallen der Strahlung einsetzte, nach Abblenden derselben aber allmählich zurückging.

Zur Sicherstellung der eben erwähnten Deutung des Effekts mußte nachgewiesen werden, daß die Widerstandsabnahme wirklich eine Folge der Zunahme des Wärmeleitvermögens des Gases war. Ferner mußte gezeigt werden, daß die durch Stöße zweiter Art zwischen den angeregten Quecksilberatomen und den Wasserstoffmolekülen hervorgerufene Dissoziation der Grund des beobachteten Effekts war.

Was den erstgenannten Punkt betrifft, so wurde der Nachweis in der Weise erbracht, daß untersucht wurde, ob der Effekt nur eintrat, wenn Temperaturdifferenzen im Gase, d. h. zwischen Draht und Gefäßwand, vorhanden waren, und ob der Effekt verschwand, wenn Draht und Wände auf gleicher Temperatur waren. Zur Prüfung dieser Frage wurde das Meßgefäß mit einem elektrisch heizbaren Ofen umgeben, der an einer Seite eine Öffnung zum Eintritt der Strahlung trug. Die Messungen wurden folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurden Draht und Ofen, d. h. die Gefäßwand auf Zimmertemperatur gehalten und der Einfluß der Bestrahlung festgestellt. Dann wurde nur der Meßdraht erhitzt und wiederum bestrahlt. Sodann wurde der Ofen so weit erhitzt, daß die Gefäßwände auf die gleiche Temperatur wie der Meßdraht kamen, und wieder bestrahlt. Darauf wurde bei konstant gehaltener Ofentemperatur der Draht über diese hinaus erhitzt und der Bestrahlungseinfluß untersucht. Dann wurde wieder der Ofen nachgeheizt, bis die Gefäßwände mit dem Meßdraht gleiche Temperatur hatten, bestrahlt usw. Das Ergebnis der Messungen geht aus folgender Tabelle 1 hervor. Die erste Spalte enthält die Temperatur des Ofens, d. h. der Gefäßwände, die zweite die des Meßdrahts, die dritte gibt die Größe des Effekts an.

Tabelle 1.

| Temperatur der Gefäßwände | Temperatur des Meßdrahts | Effekt |
|---|---|---|
| 20° | 20° | 0 |
| 20 | 72 | 35 |
| 72 | 72 | 0 |
| 72 | 130 | 10 |
| 130 | 130 | 0 |
| 130 | 234 | 7 |

Aus der Tabelle geht ganz deutlich hervor, daß der Effekt nur auftritt, wenn eine Temperaturdifferenz zwischen Draht und Gefäßwand

vorhanden ist. Die angegebenen Größen des Effekts bei verschiedenen Temperaturen haben keine quantitative Bedeutung: es wurde nur auf das Eintreten des Effekts geachtet.

Aus dem Umstand, daß ohne Temperaturdifferenz kein Effekt zu beobachten war, läßt sich schließen, daß die Widerstandsabnahme des Meßdrahts wirklich durch eine Zunahme der Wärmeleitfähigkeit des Gases hervorgerufen ist.

Wie oben erwähnt, mußte weiterhin festgestellt werden, daß der Quecksilberdampf für das Zustandekommen der Widerstandsabnahme wesentlich, und daß die Resonanzlinie 2537 Å.-E. die erregende Linie war. Wahrscheinlich war dies bereits dadurch geworden, daß der Effekt verschwand, wenn die Quecksilberlampe ohne Kühlung und Magnet längere Zeit gebrannt hatte und infolgedessen die von ihr ausgesandten Linien Selbstumkehr zeigten. Eine sicherere Prüfung war dadurch möglich, daß an dem Meßgefäß ein Ansatzrohr angebracht und in dieses das zur Aufrechterhaltung des Dampfdrucks notwendige Quecksilber gebracht wurde. Tauchte man dies Ansatzrohr in flüssige Luft, so verschwand nach einiger Zeit die Wirkung der Bestrahlung so gut wie völlig. Einige Messungen hierüber sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Die erste Spalte enthält die Beobachtungszeiten, die zweite die Größe des Effekts (gemessen durch den Ausschlag des Galvanometers und damit die Widerstandsänderung des Meßdrahts), die dritte Spalte gibt an, wann das Quecksilber ausgefroren wurde.

Tabelle 2.

| Zeit | Effekt | |
|---|---|---|
| 11 Uhr 30 Min | 30 | Quecksilber auf Zimmertemperatur. |
| 11 „ 45 „ | 34 | |
| 12 „ 00 „ | 27 | |
| 12 „ 05 „ | — | Ansatzrohr mit Hg in flüssige Luft getaucht. |
| 3 „ 00 „ | 6 | |
| 3 „ 15 „ | 10 | |
| 5 „ 00 „ | 0,5 | |
| 5 „ 30 „ | 0,5 | |
| 6 „ 50 „ | 2 | |
| 6 „ 52 „ | — | Flüssige Luft entfernt. |
| 7 „ 42 „ | 50 | |

Wie aus der Tabelle hervorgeht, ist der Einfluß der flüssigen Luft unverkennbar. Das langsame Aufhören des Effekts nach dem Eintauchen des Ansatzrohres in die flüssige Luft rührt von der langsamen Diffusion her. Die Inkonstanz der Ausschläge ist auf die Quecksilberlampe zurück-

zuführen, deren Strahlung mit der zur Zeit dieser Messungen zur Verfügung stehenden Lampe nicht genauer konstant gehalten werden konnte.

Die Tatsache, daß der Quecksilberdampf der maßgebende Faktor für das Eintreten der Widerstandsänderung des Meßdrahts ist, kann hierdurch wohl als gesichert betrachtet werden. Zur weiteren Bestätigung dieses Resultats und zum Nachweis, daß die Resonanzlinie 2537 Å.-E. des Quecksilbers die wirksame Linie ist, wurde ein Absorptionsrohr in den Strahlengang zwischen Quecksilberlampe und Meßgefäß eingeschaltet. Dies Rohr trug einen Ansatz, in den einige Tropfen Quecksilber gebracht waren, und wurde bis zu einem Vakuum von etwa $10^{-6}$ mm evakuiert, so daß sich in ihm nur Quecksilberdampf von etwa $10^{-3}$ mm Druck (Dampfdruck bei Zimmertemperatur) befand. Dieser Quecksilberdampf konnte durch Eintauchen des Ansatzrohrs in flüssige Luft zur Kondensation gebracht werden, und es wurde der Einfluß dieser Kondensation auf die Größe des Effekts gemessen. Tabelle 3 gibt eine Meßreihe wieder.

Tabelle 3.

| Zeit | Effekt | |
|---|---|---|
| 8 Uhr 40 Min. | 52 | |
| 8 „ 45 „ | 43 | Ansatzrohr mit Hg taucht in flüssige Luft. |
| 9 „ 03 „ | 55 | |
| 9 „ 06 „ | — | |
| 9 „ 09 „ | 31 | Flüssige Luft entfernt. |
| 9 „ 47 „ | 11 | |
| 10 „ 08 „ | 13 | |
| 10 „ 09 „ | — | |
| 10 „ 26 „ | 45 | Ansatzrohr in flüssige Luft getaucht. |
| 10 „ 56 „ | 42 | |
| 10 „ 57 „ | — | |
| 11 „ 10 „ | 11 | Flüssige Luft entfernt. |
| 11 „ 37 „ | 10,5 | |
| 11 „ 38 „ | — | |
| 11 „ 56 „ | 37 | Ansatzrohr in flüssige Luft getaucht. |

Man erkennt, daß durch das Ausfrieren des Quecksilberdampfes aus dem Absorptionsgefäß der Effekt um das Mehrfache verstärkt wird, daß also der Dampf die wirksame Wellenlänge absorbiert. Der absorbierende Dampf befand sich auf Zimmertemperatur, also im unerregten Zustand; daher kommt, weil die zweite Resonanzlinie des Quecksilbers bei $\lambda = 1849$ Å.-E. bei den vorliegenden Versuchsbedingungen praktisch nicht mehr zur Wirksamkeit gelangen konnte, als Absorptionslinie nur $\lambda = 2537$ Å.-E. in Frage.

Dies konnte auch direkt nachgewiesen werden durch Untersuchung des Effekts in spektral zerlegtem Lichte. Vermittelst eines lichtstarken Quarzspektrographen wurde ein Spektrum der Quecksilberlampe entworfen und das Licht der einzelnen Linien auf das Meßgefäß geleitet. Die übrige Apparatur war dieselbe wie früher, nur erwies es sich wegen der Lichtverluste im Quarzspektrographen als nötig, das bisher benutzte Galvanometer durch ein empfindlicheres Instrument mit Spiegelablesung zu ersetzen. Es zeigte sich ein ganz scharfes Einsetzen des Effekts, wenn Licht der Linie 2537 Å.-E. das Gas traf, während vom übrigen Spektrum keine nachweisbare Einwirkung festgestellt werden konnte. Wurde eine andere Lichtquelle, die auch im Ultravioletten intensive Linien hat, z. B. der kondensierte Aluminiumfunke benutzt, so zeigte sich keine Spur des Effekts.

Durch diese Versuche ist es als sichergestellt zu betrachten, daß die beobachtete Widerstandsabnahme durch den Quecksilberdampf bedingt ist, und daß die Resonanzlinie 2537 Å.-E. die erregende Strahlung ist.

Der nächste Schritt zur Deutung des beobachteten Effekts war die Untersuchung der Abhängigkeit vom untersuchten Gas. War die den ursprünglichen Überlegungen zugrunde gelegte Annahme, daß die Dissoziation des Wasserstoffs den Effekt hervorrief, richtig, so mußte dieser in solchen Gasen verschwinden, die an sich schon einatomig sind. In diesen Gasen kann die Resonanzenergie des Quecksilbers, falls sie nicht durch Ausstrahlung wieder abgegeben wird, nur dazu verwandt werden, das Atom anzuregen[1]), oder sie kann sich in Translationsenergie umsetzen, d. h. das Gasgemisch erwärmen. Als einatomiges Gas benutzte ich ein Neon-Heliumgemisch[2]). Bei Bestrahlung dieses [natürlich auch mit Quecksilberdampf gesättigten Gemisches[3])] war nun keine Abnahme des Meßdrahtwiderstands festzustellen: es zeigte sich im Gegenteil eine geringe Widerstandszunahme, die möglicherweise in der nach den obigen Betrachtungen zu erwartenden Erwärmung des Gases ihren Grund hatte.

Zur weiteren Klärung der Ursachen des Effekts mußte festgestellt werden, welche Rolle der Meßdraht dabei spielte. Dieser war bei allen Messungen, um Aufladungen zu vermeiden, geerdet. Zunächst wurde untersucht, ob es zum Auftreten des Effekts erforderlich war, daß der Draht selbst vom Licht getroffen wurde. Es zeigte sich, daß auch bei

[1]) Siehe z. B. J. Franck, ZS. f. Phys. **9**, 259, 1922.

[2]) Dies wurde mir von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt.

[3]) In diesem kam eine Anregung infolge der hohen Resonanzspannung der Edelgase nicht in Frage.

sorgfältiger Abblendung des Drahtes die Widerstandsabnahme in dem Augenblick eintrat, in dem das Gas vom Licht getroffen wurde, woraus hervorgeht, daß man es mit einer Wirkung auf das Gas zu tun hat. Was das Drahtmaterial betrifft, so wurden Drähte aus Platin, Nickel, Eisen und Kupfer untersucht. Bei allen war die Widerstandsabnahme deutlich festzustellen, wenn sie auch infolge der verschiedenen elektrischen und sonstigen Eigenschaften bei den verschiedenen Materialien verschieden groß war. Der Widerstand des Drahtes bei Zimmertemperatur erwies sich vor und nach der Bestrahlung als unverändert.

Aus allen diesen Versuchsergebnissen geht hervor, daß der beobachtete Effekt sich in der Tat, wie erwartet, durch eine Wärmeleitfähigkeitsänderung infolge der durch die Bestrahlung hervorgerufenen Dissoziation deuten läßt.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen waren im wesentlichen qualitativer Art; was die quantitative Seite betrifft, so sind die Messungen recht kompliziert und noch nicht zum Abschluß gebracht.

Der wichtigste Punkt ist die Frage der Energiebilanz. Es erscheint zunächst fraglich, ob die geringe, durch Absorption vom Gas aufgenommene Energie ausreicht, um einen doch verhältnismäßig starken Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit des Gases hervorzurufen. Die in dieser Richtung angestellten Untersuchungen haben ergeben, daß der erwähnte Einwand gegen die Deutung des Effekts unberechtigt ist.

Bei diesen quantitativen Versuchen treten eine Reihe von Schwierigkeiten auf, die im wesentlichen darin begründet sind, daß infolge der Wiedervereinigung der Wasserstoffatome zu Molekülen thermische Effekte auftreten, die sich dem bisher beschriebenen Vorgang überlagern. Da sie sehr von den äußeren Bedingungen [Vergiftungen usw. vgl. z. B. Wood[1]) und Bonhoeffer[2])] abhängen, erschweren sie die Untersuchung der eigentlich in Frage stehenden Erscheinung.

Einzelheiten über diese Fragen werden in einer weiteren Arbeit veröffentlicht werden.

---

Aus den im voranstehenden beschriebenen Ergebnissen geht hervor, daß man in dem beobachteten Effekt ein Kriterium für den Dissoziationszustand eines Gases hat, das mit großer Schärfe das Einsetzen der Dissoziation zu erkennen gestattet. Da nun eine Dissoziation durch einen

[1]) R. W. Wood, Phil. Mag. **42**, 729, 1921, und **44**, 538, 1922.
[2]) K. F. Bonhoeffer, ZS. f. phys. Chem. **113**, 199, 1924.

Stoß zweiter Art nur eintreten kann, wenn die primär aufgenommene Anregungsenergie größer oder gleich [1]) der Dissoziationswärme ist, so ist diese Wärmetönung eine untere Grenze für die Anregungsenergie: und das Eintreten der Reaktion ist ein Nachweis für den Anregungszustand des primären Atoms. Es wird also möglich sein, mit dem beschriebenen Effekt das Auftreten von Anregungszuständen eines Gases scharf nachzuweisen, indem man dies Gas mit einem anderen dissoziierbaren Gase mischt und die Änderungen des Wärmeleitvermögens desselben beobachtet.

Umgekehrt ist es möglich, aus bekannten Anregungsenergien auf die Größe der Reaktionswärme zu schließen: und es ergibt sich so eine Methode zur Bestimmung der Dissoziationswärme mehratomiger Gase.

---

Dem Direktor des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. Schaefer, spreche ich für das liebenswürdige Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte, sowie für die Überlassung der Mittel des Instituts meinen herzlichsten Dank aus.

Ein Teil der benutzten Apparate wurde aus Mitteln beschafft, die mir der Elektrophysikausschuß der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft in dankenswerter Weise zur Verfügung stellte.

Marburg (Lahn). Phys. Institut der Universität, 14. Mai 1925.

[1]) Zum mindesten bei Zimmertemperatur, wo die Translationsenergie keinen wesentlichen Beitrag zur Reaktionsenergie liefert.

# Die Resonanzlinien des Neons.

Von **G. Hertz** in Eindhoven (Holland).

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1925).

**Mit Hilfe eines Vakuumgitterspektrographen wurde das Spektrum des Neons im kurzwelligen Ultraviolett untersucht. Es wurden zwei starke Linien von der Wellenlänge 735,7 ± 0,5 Å.-E. bzw. 743,5 ± 0,5 Å.-E. gefunden. Ihr Frequenzunterschied ist 1428 ± 3 $cm^{-1}$ und stimmt mit der Differenz der Paschenschen Terme $1s_2$ und $1s_4$ überein. Die Linien sind daher als Kombinationen des Grundterms mit diesen beiden Termen aufzufassen. Die beiden neuen Linien sind die Resonanzlinien des Neons. Die Paschenschen Terme $1s_3$ und $1s_5$ entsprechen metastabilen Zuständen des Neonatoms in Übereinstimmung mit den Absorptionsversuchen von Meissner. Die beiden Ionisierungsspannungen des Neons sind 21,47 bzw. 21,57 Volt in guter Übereinstimmung mit dem nach der Elektronenstoßmethode gefundenen Wert von 21,5 Volt.**

Dank den Untersuchungen von Th. Lyman[1]) im kurzwelligen Ultraviolett ist das Serienspektrum des Heliums nunmehr vollständig bekannt. Von den übrigen Edelgasen ist bisher das Neon das einzige, für welches das optische Spektrum in befriedigender Weise als Serienspektrum dargestellt worden ist. Dieses Spektrum ist bekanntlich von F. Paschen[2]) in ein kompliziertes System von Serien aufgelöst worden. In diesem System fehlte bisher noch der dem Normalzustand entsprechende Term, da die zu diesem Term gehörigen im kurzwelligen Ultraviolett zu erwartenden Linien noch nicht beobachtet waren. Als ungefähren Wert für diesen Grundterm des Neonspektrums habe ich vor einiger Zeit auf Grund von Messungen der Anregungs- und Ionisierungsspannungen die Zahl 174000 ± 1000 $cm^{-1}$ angegeben[3]) Zur genaueren Bestimmung dieses Termwertes, sowie vor Allem zur Beantwortung der für die Atomtheorie wichtigen Frage nach der Art des Terms, waren Messungen der Wellenlänge der im kurzwelligen Ultraviolett liegenden Neonlinien nötig. Derartige Messungen habe ich unternommen in ähnlicher Weise, wie es Lyman für das Helium getan hat. Über die ersten Ergebnisse dieser Untersuchung soll im folgenden berichtet werden.

Für die Wahl der Versuchsanordnung waren folgende Überlegungen maßgebend: Zunächst mußte mit der starken Absorption der zu untersuchenden Strahlung im unerregten Neon gerechnet werden, da sämtliche hier in Frage kommenden Linien Absorptionslinien des unerregten Neons

[1]) Th. Lyman, Nature **110**, 278, 1922; Astroph. Journ. **60**, 1, 1924.
[2]) F. Paschen, Ann. d. Phys. **60**, 405, 1919, und **63**, 201, 1920.
[3]) G. Hertz, ZS. f. Phys. **18**, 307, 1923.

sein müssen. Es wurde deshalb, nach dem Vorbilde Lymans, ein möglichst großer Druckunterschied zwischen dem Entladungsraum und dem Spektrographenraum aufrecht erhalten. Aus demselben Grunde mußte die Lichtquelle unmittelbar an den Spalt heran gebracht werden. Als besonders geeignet hierfür schien mir ein Niederspannungsbogen. Ein solcher Bogen emittiert mit großer Intensität fast ausschließlich die Linien der niedrigsten Anregungsspannung, vor allem die Resonanzlinien, falls solche vorhanden sind. Als Folge der großen Ionendichte ist im Niederspannungsbogen außerdem eine gewisse Verbreiterung der Emissionslinien gegenüber den sehr scharfen Absorptionslinien zu erwarten. Andererseits ist das Spektrum des Niederspannungsbogens außerordentlich empfindlich gegen Spuren von Verunreinigungen mit niedrigerer Anregungsspannung. Es mußte daher für größte Reinheit des Gases gesorgt werden. Diese wurde dadurch gewährleistet, daß für den Vakuumspektrograph eine Konstruktion gewählt wurde, welche völlige Hochvakuumdichtheit verbürgte, und daß außerdem das Gas dauernd durch mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kohle zirkulierte.

Das benutzte Gitter war ein gewöhnliches kleines Konkavgitter von 1,01 m Krümmungsradius und einer geteilten Fläche von 3 cm × 2 cm, geteilt im National Physical Laboratory, London [1]). Es erwies sich, jedenfalls in der bisher ausschließlich benutzten ersten Ordnung, auch im kurzwelligen Ultraviolett als sehr brauchbar. Um Störungen durch Undichtigkeiten mit Sicherheit auszuschließen, wurde der ganze Spektrograph in ein Glasrohr eingeschlossen. Eine schematische Zeichnung des Spektrographen ist in Fig. 1 wiedergegeben, während Fig. 2 den oberen Teil in größerem Maßstab zeigt [2]). Das Glasrohr $A$ von 9 cm Durchmesser ist in senkrechter Stellung an der Zimmerwand befestigt. Sein oberes Ende ist durch die mittels weißen Siegellacks aufgekittete Messingplatte $P$ abgeschlossen. An dieser Platte hängt, durch drei Schrauben einstellbar befestigt, das Messingrohr $C$, in welches die verschiedenen Teile des Spektrographen eingebaut sind. Am unteren Ende befindet sich das Gitter $G$, welches mit Hilfe der Schrauben $D_1$ und $D_2$ in Richtung der Rohrachse verschoben bzw. um eine dazu senkrechte Achse gedreht werden kann. Die beiden Schrauben können nach Öffnen des am unteren Ende des Glasrohrs befindlichen Schliffes mittels eines dazu passenden Schlüssels be-

[1]) Bezogen von A. Hilger, London.

[2]) Die mechanische Konstruktion des Spektrographen ist von Herrn J. H. Abbink durchgeführt worden, dessen Mitwirkung auch bei den Versuchen viel zu ihrem schnellen Gelingen beigetragen hat.

dient werden. Das Maß der Verschiebung und Drehung wird durch die Glaswand hindurch an mit Nonius versehenen Skalen abgelesen. Der Spalt $S_1$, von 8 mm Länge und 0,02 mm Breite, ist am unteren Ende des Spaltrohrs $E$ befestigt. Dieses Rohr ist durch eine Öffnung in der Platte $P$ hindurch nach oben herauszunehmen, um den Spalt zu reinigen oder seine Breite zu verändern. Hierbei ist dafür gesorgt, daß der Spalt stets wieder genau auf dieselbe Stelle kommt. $F$ ist ein Bleiring, welcher dazu dient, die Durchführung des Spaltrohrs durch die Platte $P$ abzudichten. Er kann nach Wiedereinsetzen des Spaltrohrs von oben her angedrückt werden. Hierdurch wird erreicht, daß das Gebiet des höheren

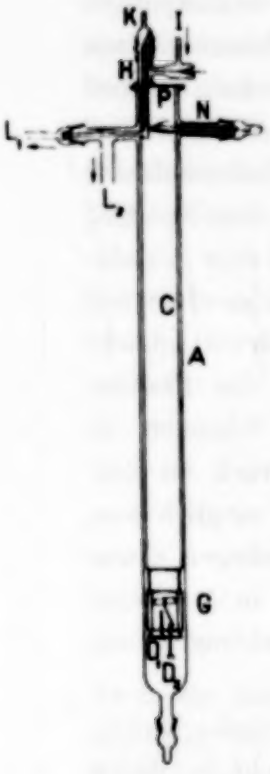



Fig. 1.

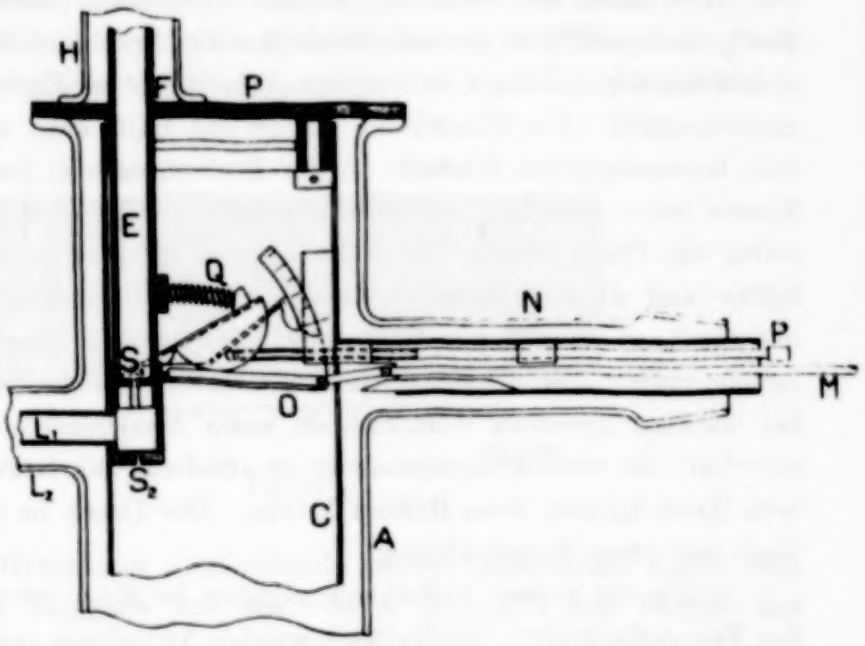



Fig. 2.

Gasdrucks im Entladungsraum praktisch nur durch den Spalt hindurch mit dem Spektrographenraum kommuniziert. Als Kathode für den als Lichtquelle dienenden Niederspannungsbogen befand sich etwa 2 mm oberhalb des Spaltes eine Oxydkathode, während die Wand des Spaltrohrs als Anode diente. Auf diese Weise wurde die zu untersuchende Strahlung wirklich unmittelbar vor dem Spalt erzeugt. Auf die Oberseite der Platte $P$ ist ein kleineres Glasrohr $H$ von 3 cm Durchmesser aufgekittet, welches einen seitlichen Ansatz für die Gaszufuhr $I$ und die eingeschmolzenen Stromzuführungsdrähte trägt. Oben ist das Rohr $H$ durch ein

mittels elektrisch heizbarer Planschliffe aufgekittetes Verschlußstück $K$ verschlossen, so daß es sich leicht zwecks Erneuerung der Oxydkathode oder Herausnehmen des Spaltrohrs öffnen läßt.

Unterhalb des eigentlichen Spaltes $S_1$ befindet sich ein zweiter Spalt $S_2$ von 1 mm Breite. Der Raum zwischen den beiden Spalten ist gegen den Spektrographen völlig abgeschlossen und durch das Rohr $L_1$ mit einer Diffusionspumpe verbunden. Von dem eigentlichen Spektrographenraum führt das weite Rohr $L_2$ zu einer zweiten Diffusionspumpe. Beide Diffusionspumpen liefern das Gas an eine Quecksilberdampfstrahlpumpe, welche es durch ein in flüssigen Stickstoff getauchtes, mit Kohle gefülltes Rohr hindurch wieder bei $I$ in den Spektrographen zurückpumpt. Die Platte (Abmessungen 12 mm × 46 mm, geschnitten aus Schumannplatten von Hilger) wird in einen kleinen Messingrahmen eingesetzt, welcher mit Hilfe eines mit zwei Scharnieren versehenen Stieles $M$ durch das durch einen Schliff zu verschließende Ansatzrohr $N$ in den Plattenhalter $O$ eingeführt wird. Dieser ist um eine Achse drehbar, die mit dem Spalt $S_1$ zusammenfällt. Die Einstellung erfolgt mit Hilfe einer aus dem Ansatzrohr herausragenden Schraube $P$, der Drehungswinkel kann an einer mit Nonius versehenen Skale abgelesen werden. Die Feder $Q$ drückt gleichzeitig die Platte gegen den Rahmen, den Rahmen gegen den Plattenhalter und diesen gegen die seinen Stand bestimmende Schraube, so daß die Lage der Platte stets genau dieselbe ist. Der Druck im Entladungsraum wurde so niedrig gewählt, daß es gerade noch möglich war, bei schwach geheizter Glühkathode einen Niederspannungsbogen etwas unterhalb der Ionisierungsspannung zu erhalten. Er betrug in der Regel beim Neon 4,5 mm, beim Helium 5,0 mm. Der Druck im Spektrographenraum war etwa 30 mal kleiner.

Schon die ersten Aufnahmen ergaben in Neon zwei starke Linien. Zur Feststellung ihrer Wellenlänge wurden Aufnahmen gemacht, bei denen auf dieselbe Platte nacheinander die Neonlinien und die Lymansche Heliumlinie bei 584,40 Å.-E. aufgenommen wurden. Fig. 3 zeigt das Ergebnis einer solchen Aufnahme in etwa vierfacher Vergrößerung. Die Stromstärke im Bogen war bei dieser Aufnahme beim Helium 0,5 Amp., beim Neon 0,2 Amp., die Spannung, deren genauer Betrag infolge des Spannungsabfalls am Glühdraht und des Voltapotentialunterschieds zwischen der Oxydoberfläche und der Anode nicht angegeben werden kann, war in beiden Fällen ungefähr gleich der Ionisierungsspannung. Die Belichtungszeit betrug für Neon und Helium je fünf Minuten. Die Wellenlänge der beiden Neonlinien, welche, wie unten gezeigt wird, als die Resonanzlinien

des Neons zu bezeichnen sind, wurde zu 735,7 bzw. 743,5 Å.-E. gemessen. Die Genauigkeit dieser vorläufigen Messungen ist noch nicht groß, es ist mit der Möglichkeit eines Fehlers von $\pm 0{,}5$ Å.-E. zu rechnen. Der Wellenlängenunterschied konnte auf etwa 2 Prom. genau gemessen werden, er ergab sich zu 7,81 Å.-E., hieraus berechnet sich der Frequenzunterschied zu $1428 \pm 3\,\mathrm{cm}^{-1}$.

Nach Anbringung einiger Änderungen am Spektrographen beabsichtige ich, eine genauere Messung der Wellenlänge durchzuführen. Die bisherige Genauigkeit ist jedoch schon mehr als ausreichend zur eindeutigen Einordnung der neuen Linien in das Serienschema und zur Festlegung des Charakters des Grundterms. Die gefundene Frequenzdifferenz stimmt nämlich innerhalb der Meßgenauigkeit mit der Differenz $1429{,}4\ \mathrm{cm}^{-1}$ der Paschenschen Terme $1s_2$ und $1s_4$ überein, jedoch mit keiner anderen in Frage kommenden Differenz von zwei Termen. Die Linien sind also aufzufassen als Kombinationen des Grundterms mit den Termen $1s_2$ und $1s_4$. Hieraus folgt, daß der Normalzustand des Neons ein $p$-Zustand ist.

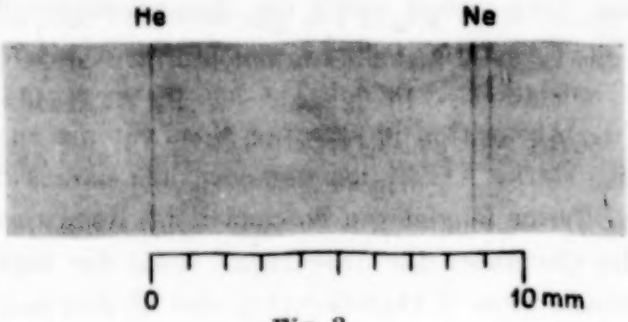



Fig. 3.

Auch die dem Grundterm zuzuordnende innere Quantenzahl ergibt sich eindeutig durch Vergleich mit den von A. Landé[1]) den Termen des Neonspektrums zugeteilten inneren Quantenzahlen. Die beiden Terme $1s_2$ und $1s_4$ haben nämlich nach Landé die innere Quantenzahl $J = \frac{3}{2}$. Kombinationen des Grundterms mit den Termen $1s_3$ und $1s_5$ wurden auch bei langer Belichtung mit starker Überexposition der beiden starken Linien nicht gefunden. Der Grundterm kombiniert also nicht mit Termen der inneren Quantenzahl $J = \frac{1}{2}$ und $J = \frac{5}{2}$. Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln für die inneren Quantenzahlen ergibt sich hieraus für den Grundterm des Neonspektrums die innere Quantenzahl $J = \frac{1}{2}$ (in der Sommerfeldschen Zählung $j = 0$). Für die Größe des Grundterms

[1]) A. Landé, ZS. f. Phys. **17**, 292, 1923.

ergibt sich der vorläufige Wert $173970 \pm 100\,\mathrm{cm}^{-1}$, der jedoch durch genauere Wellenlängenmessungen noch genauer bestimmt werden muß.

Wie F. Paschen[1]) gefunden hat, zerfallen die Terme des Neonspektrums in zwei Gruppen, von denen die eine sich ohne weiteres durch eine Ritzsche Formel darstellen läßt, während dies bei der anderen erst nach Erhöhung um einen konstanten Betrag von $782\,\mathrm{cm}^{-1}$ der Fall ist. Wie Grotrian[2]) gezeigt hat, ist dies so aufzufassen, daß es für das Neon zwei Zustände des positiven Ions gibt, deren Energieunterschied dem $L$-Dublett des Neons entspricht. Die beiden Ionisierungsspannungen des Neons ergeben sich nun aus dem gefundenen Werte für den Grundterm zu 21,47 bzw. 21,57 Volt in guter Übereinstimmung mit dem von mir nach der Elektronenstoßmethode gemessenen Werte von 21,5 Volt.

Nach den Messungen der Anregungsspannungen erscheint es ausgeschlossen, daß zwischen dem Grundterm und den $1s$-Termen noch weitere Terme liegen. Von den den Termen $1s_2$ und $1s_4$ entsprechenden Zuständen des Neonatoms ist also kein anderer Übergang zum Normalzustand möglich, als der mit der Emission der beiden neuen Linien verbundene. Diese Linien sind daher die Resonanzlinien des unerregten Neonatoms. Die Terme $1s_3$ und $1s_5$ entsprechen dagegen metastabilen Zuständen des Neonatoms. In der Tat hat K. W. Meissner[3]) bei der Untersuchung der Absorption in erregtem Neon für die zu diesen Termen gehörigen Linien starke Absorption gefunden und daraus den Schluß gezogen, daß diese Terme langlebigen Zuständen des Neonatoms entsprechen. Übrigens ist der Charakter des Grundterms sowie die zugehörige innere Quantenzahl bereits von S. Goudsmit[4]) und P. Jordan[5]) auf Grund von theoretischen Überlegungen unter Benutzung der Ergebnisse von Meissners Versuchen richtig vorausgesagt worden. Daß der Grundterm ein $p$-Term ist, war experimentell bereits von H. B. Dorgelo[6]) wahrscheinlich gemacht, der auf Vorschlag von G. Holst die Intensitätsverteilung und die Lichtausbeute in der Neonsäule untersuchte und zu der Folgerung kam, daß Übergänge von $p$-Zuständen zum Normalzustand nicht vorkommen.

Zur Auffindung weiterer kurzwelliger Linien des Neonspektrums wurden Aufnahmen mit niedrigerem Gasdruck und einige Volt höherer

[1]) F. Paschen, l. c.
[2]) W. Grotrian, ZS. f. Phys. **8**, 116, 1921.
[3]) K. W. Meissner, Ann. d. Phys. **76**, 124, 1925.
[4]) S. Goudsmit, Physica **5**, 70, 1925; ZS. f. Phys. **32**, 111, 1925.
[5]) P. Jordan, ZS. f. Phys. **31**, 877, 1925.
[6]) H. B. Dorgelo, Physica **5**, 90, 1925.

Spannung gemacht. Es wurde jedoch bisher nur eine weitere Linie mit Sicherheit gefunden, die ihrer Wellenlänge (619,2 Å.-E.) nach wahrscheinlich als die Kombination des Grundterms mit dem Term $3\,d_5$ anzusehen ist. Es zeigte sich jedoch, daß die Platte bei längeren Belichtungszeiten so stark schleierte, daß die Auffindung schwacher Linien unmöglich wurde. Dies ist auf die starke Streuung des Lichtes der Resonanzlinien zurückzuführen. Um sie zu vermeiden, soll in den Spektrographen anschließend an den Spalt ein Rohr eingebaut werden, innerhalb dessen die Strahlen das erste Stück ihres Weges durch das Gas durchlaufen.

Auffallend ist, daß auf allen Aufnahmen die kurzwelligere der beiden Linien gegenüber der anderen etwas verbreitert erscheint. Ob es sich hier wirklich um eine Verbreiterung handelt, wird durch Aufnahmen in höherer Ordnung festzustellen sein. Bei der benutzten Anordnung der als Lichtquelle dienenden Entladung unmittelbar hinter dem Spalt muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß infolge von Diffusion von Elektronen oder angeregten Atomen durch den Spalt die Lichtemission nicht streng auf das Gebiet hinter dem Spalt beschränkt ist. Hierdurch könnte natürlich eine Verbreiterung der Linien vorgetäuscht werden, wenn auch vorläufig noch nicht zu erklären wäre, warum nur die eine Linie verbreitert erscheint.

Eindhoven (Holland), Phys. Labor. d. Philips Glühlampenfabr. A.-G.

# Über eine mögliche Erklärung der von Ingersoll entdeckten unmagnetischen Nickelschichten.

Von **C. W. Oseen** in Uppsala (Schweden).

(Eingegangen am 16. Mai 1925.)

**Ingersoll hat gefunden, daß Nickelschichten, die durch Kathodenzerstäubung erhalten sind, unmagnetisch sind. Für diese Tatsache wird eine atomistische Erklärung gegeben.**

Die Erklärung der von Ingersoll[1]) entdeckten unmagnetischen Nickelschichten, welche hier vorgeschlagen wird, geht von der heutigen Atomtheorie aus. Ni hat die Atomzahl 28. Von den 18 Elektronen, welche demnach zu einem neutralen Ni-Atom gehören, müssen sowohl nach Bohrs, wie nach Stoners Theorie, zwei einquantige und acht zweiquantige Bahnen haben. Für die übrigen 18 Elektronen gibt es zwei Möglichkeiten. Entweder sind alle 18 Elektronen dreiquantig oder sind ein oder mehrere Elektronen höher als dreiquantig, während die Zahl der dreiquantigen Elektronen entsprechend geringer ist. Im ersten Falle ist die *M*-Schale des Atoms vollständig besetzt und das Atom, nach der Theorie, unmagnetisch oder diamagnetisch. Im zweiten Falle ist die *M*-Schale unvollständig besetzt und das Atom demnach paramagnetisch. Meine Hypothese ist nun, daß ein isoliertes Ni-Atom stets die zuerst erwähnte Struktur annimmt. Die Ingersollschen, durch Kathodenzerstäubung erhaltenen Schichten werden aus solchen isolierten Atomen aufgebaut und sind deshalb unmagnetisch (oder diamagnetisch). In Kristallen und in chemischen Verbindungen sollen dagegen die Ni-Atome unter Einwirkung der Atomkräfte stets die zweite der oben erwähnten Strukturen annehmen. Sie sind dann paramagnetisch.

Die Hypothese erklärt sofort, daß die unmagnetischen Ni-Schichten keine Röntgeninterferenzbilder geben. Daß man durch Erwärmung der Schichten gewöhnliches paramagnetisches Nickel erhalten kann, stimmt ebenfalls mit der Theorie.

---

[1]) L. R. Ingersoll, Non-magnetic films of nickel, Phys. Rev. **25**, 114, 1925.

Ein Stütze findet endlich die Hypothese in der Tatsache, daß zweiwertige Cu-Verbindungen — in denen das Elektronenschema des Kupferatoms:

| I | II | III | |
|---|---|---|---|
| 2 | 8 | 17 | 2 |

ist — paramagnetisch sind, während einwertige Cu-Verbindungen — mit dem Schema:

| I | II | III | |
|---|---|---|---|
| 2 | 8 | 18 | 1 |

— diamagnetisch sind.

Uppsala, den 14. Mai 1925.

# Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie.

(Kritische Betrachtungen.)

Von **J. Plotnikow** in Zagreb.

Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 25. Mai 1925.)

Von meinem Kollegen Prof. Vouk, dem Direktor von unserem botanischen Institut, wurde ich auf eine merkwürdige Arbeit von Koningsberger[1]) über „Tropismus und Wachstum" aufmerksam gemacht. Koningsberger hat mit feinen physikalischen Methoden, die jedem Physiker eine Ehre machen könnten, die Geschwindigkeit des Wachstums der Pflanzen im Lichte und im Dunkeln quantitativ untersucht, und er hat dabei die früher von Blaauw [aus Haarlem][2]) beobachtete Erscheinung des periodischen Wachstums der Pflanzen bestätigt gefunden. Es wurde bei konstantem und monochromatischem Lichte und konstanter Temperatur gearbeitet. Das Wachstum beträgt etwa 10 bis 20 $\mu$/Min. Das Interessanteste ist das, daß er bei monochromatischem Lichte keine Perioden bekommt, sondern nur bei gleichzeitiger Einwirkung zweier oder mehrerer Lichtwellen oder beim Belichten mit weißem Lichte. In der Fig. 1 ist eine solche Kurve 1 für das weiße Licht wiedergegeben. Wenn man sich auf den Standpunkt stellt, daß das Pflanzenwachstum in seinem Primärstadium ein photochemischer Vorgang sein muß, so müssen wir auch bei reinen photochemischen Reaktionen ähnliche Erscheinungen beobachten und ihnen auch eine photochemische Erklärung geben können. Und in der Tat, es sind schon solche Fälle beobachtet und untersucht worden. Die erste Untersuchung dieser Art stammt von Plotnikow[3]) vom Jahre 1917. Er hat gefunden, daß, wenn eine Lösung von Chlor in Tetrachlorkohlenstoff mit monochromatischem, konstantem Lichte 436 oder 366 m$\mu$ bei konstanter Temperatur belichtet wird, man eine lineare

[1]) Koningsberger, Tropismus und Wachstum. Utrecht 1922. Lichtintensität und Lichtempfindlichkeit, Extrait du Recueil des travaux botaniques néerlandais **20**, 1923. Hier ist auch die ganze botanische Literatur über diese Frage angegeben.

[2]) Blaauw, Licht und Wachstum I, 1914; II, 1915. Jena, Verlag von Fischer. ZS. f. Botanik **6**, Heft 8, 1914; **7**, Heft 8, 1915.

[3]) Plotnikow, Periodische Lichtreaktionen. Petersb. Akad. Wiss. 1917, S. 819. ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 22, 1919. Lehrb. d. allgemeinen Photochemie, S. 80. Berlin, Verlag von W. Gruyter, 1920.

Abnahme der Chlorkonzentration beobachtet. Belichtet man aber mit allen Wellen der Uviollampe gleichzeitig, so erhält man periodische Schwankungen der Chlorkonzentration. In der Fig. 1, Kurve 2, ist eine solche periodische Kurve angegeben.

Kürzlich haben Predvoditeleff und Netschajewa[1]) das Ausbleichen der Farbstoffe bei geringen Farbstoffkonzentrationen näher studiert

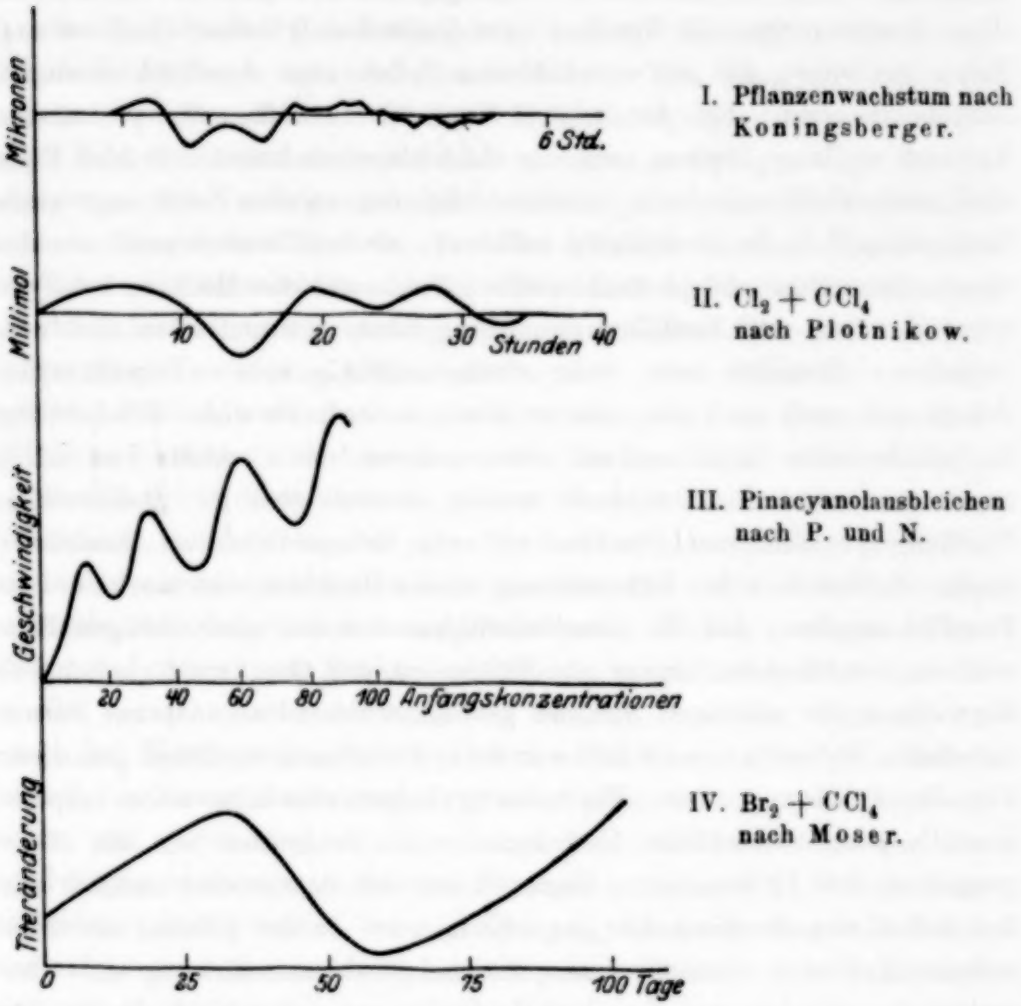



Fig. 1.

und gefunden, daß die Anfangsgeschwindigkeit des Ausbleichens von der Konzentration des Farbstoffes und des Kollodiums abhängig ist, indem sie sich periodisch mit der Konzentration des Farbstoffes ändert. Diese Periodizität hört aber von bestimmten Kollodiumkonzentrationen an auf. In der Fig. 1, Kurve 3, ist eine solche Kurve als Beispiel angeführt.

[1]) Predvoditeleff und Netschajewa, ZS. f. Phys. **32**, 226, 1925.

Diese frappante Ähnlichkeit der drei beobachteten Erscheinungen, deren Existenz man weder voraussagen noch vorausberechnen konnte, muß auch eine tiefere innere Ursache haben, und diese muß in den besonderen uns noch unbekannten Eigenschaften der photochemischen Reaktionen liegen. Was für Ursachen könnten das sein? Hier können zwei Möglichkeiten in Frage kommen. Erste, daß dies im Wesen der Lichtreaktionen, als stationäre Vorgänge, selbst liegt; die zweite, daß diese Erscheinungen als Resultat einer Reihe katalytischer Einflüsse und Nebenreaktionen, die zu verschiedenen Zeiten zum Ausdruck kommen, aufzufassen sind. Bei der ersten Möglichkeit müßte der periodische Zustand so lange dauern, wie der Lichtstrom andauert. Solche Fälle sind noch nicht untersucht worden. Bei der zweiten muß nach einer bestimmten Zeit die Periodizität aufhören; sie muß weiter von verschiedenen chemischen und photochemischen Faktoren, wie Medium, katalytischen Zusätzen und Neubildungen, Temperatur, Konzentration und verschiedenen Strahlen usw., sehr stark abhängig sein. Unwillkürlich drängt sich auch noch ein anderer Gedanke auf, ob diese Erscheinung in irgendwelcher Beziehung mit einer anderen, die ebenfalls von mir[1]) zuerst beobachtet und untersucht wurde, nämlich über die gleichzeitige Wirkung verschiedener Strahlen auf die Bromaddition an Zimtsäure, steht. Es hat sich bei Untersuchung dieser Reaktion das merkwürdige Resultat ergeben, daß die Geschwindigkeit bei der gleichzeitigen Einwirkung der Strahlen kleiner als die Summe der Geschwindigkeiten bei Einwirkung der einzelnen Strahlen gesondert ist. Padoa[2]) aus Parma hat diesen Befund an einer Reihe anderer Reaktionen bestätigt gefunden. Für die Erklärung dieser Erscheinung liegen ebenfalls weder experimentelle noch theoretische Unterlagen vor. Betrachten wir die obengenannten drei Fälle näher. Beginnen wir mit dem ersten, nämlich mit der Arbeit von Koningsberger. Es müssen in der Pflanze ein oder mehrere Faktoren vorhanden sein, die bei Strahleneinwirkung entweder periodisch auftreten und verschwinden oder unter der Einwirkung verschiedener Wellenlängen zu verschiedenen Zeiten auftreten und auf diese Weise das periodische Wachstum, d. h. das intermittierend verlaufende Anhäufen der chemischen Stoffe verursachen.

Ein solcher Faktor ist vermutlich in den gefärbten Bestandteilen der etiolierten Pflanze zu suchen. Wir können darüber aber keine wei-

[1]) Plotnikow, Photochem. Studien, Monogr., Moskau 1912; ZS. f. physik. Chem. **79**, 641, 1912.

[2]) Padoa e Vita Nerina, Gazetta chim. italiana **54**, 147, 1924.

teren Vermutungen aussprechen, weil die chemische und photochemische Seite dieser Frage von Koningsberger gar nicht berührt worden ist, und es ist nur zu wünschen, daß die Botaniker dieser Seite der Pflanzenphysiologie mehr Interesse widmen möchten.

Gehen wir zu dem zweiten Beispiel, der Chloreinwirkung auf $CCl_4$ über. Diese Untersuchung besteht aus zwei Versuchsreihen. Aus rein qualitativen Versuchen im Sonnenlicht, die vier Monate ununterbrochen dauerten und die das Resultat ergaben, daß das Sonnenlicht aus reinem $CCl_4$ freies Chlor zu entwickeln imstande ist. Man kann sich den Vorgang so vorstellen, daß in $CCl_4$ auch Moleküle $C_2Cl_8$, wenn auch in geringer Zahl vorhanden sind, und diese zerfallen in $C_2Cl_6 + Cl_2$. Ob die entgegengesetzte Vereinigung im Lichte zu $CCl_4$ wieder stattfindet, darüber sind aus Mangel an Zeit keine Versuche gemacht worden. Bei Zugabe von Chlor oder beim Abfiltrieren der ultravioletten und violetten Strahlen war die Chlorbildung bedeutend geringer ausgefallen. Bei manchen Versuchen wurde auch eine Chlorabnahme, d. h. eine Chloraddition konstatiert. Zeitlich wurden diese Versuche, wie gesagt aus Mangel an Zeit, weil diese Versuche unterbrochen werden mußten, nicht näher verfolgt, und deshalb geben diese Versuche keinen Überblick über die herrschenden Verhältnisse, sondern ergeben einen Zustand zu einer zufällig gewählten Zeit. Die zweite quantitative Versuchsreihe, die unter allen Vorsichtsmaßregeln, wie konstantem monochromatischen Lichte, konstanter Temperatur und viereckigem Reaktionsgefäß usw. ausgeführt wurden, und bei der die Versuche ununterbrochen 40 Stunden dauerten, ergaben, wie gesagt, bei Einwirkung aller Strahlen der Uviollampe einen periodischen Verlauf der Konzentrationsänderung von Chlor, der aber nicht reproduzierbar war. Jetzt fragt es sich, ob diese Periodizität als Folge der eben angedeuteten zwei entgegengesetzten Prozesse aufzufassen ist oder als Folge vorhandener katalytischer Verunreinigungen, die durch chemische Reinigung schwer zu entfernen sind (chemisch rein heißt noch nicht katalytisch rein) und die bei verschiedenen Wellenlängen und zu verschiedenen Zeiten uns noch unbekannte Prozesse hervorrufen; oder sind das nur chemische Verunreinigungen, die eine Überlagerung anderer Reaktionen herbeiführen? Bei Entfernung dieser Verunreinigungen müßte dann die Periodizität ganz aufhören. Manche Autoren, wie Grüss[1]) und Benrath und Hertel[2]), meinten auf Grund ihrer rein qualitativen Versuche der letzten Auf-

[1]) Grüss, ZS. f. Elektrochem. **29**, 144, 1923.

[2]) Benrath und Hertel, ZS. f. wiss. Photogr. **23**, 30, 1924; vgl. auch meine Bemerkung zu dieser Arbeit, ebenda **23**, 79, 1924.

fassung sich anschließen zu können. Aber ihre Versuche sind gar nicht überzeugend, weil sie nur die kurze Zeit von einigen Stunden dauerten, wobei auf die Zusammensetzung des Lichtes, seine Intensität, seine Monochromasie, auf die Temperaturkonstanz usw. gar nicht geachtet wurde, und bei Grüss wurde auch mit zu starkem Titer titriert, der diese feinen Konzentrationsschwankungen gar nicht fassen konnte. Diese Autoren haben sich auch keine Mühe gegeben, sich in diese Erscheinung weiter zu vertiefen und sie allseitig quantitativ zu erforschen, was sie aber nicht gehindert hat, den kühnen Schluß zu ziehen, daß die periodischen Erscheinungen überhaupt nicht existieren.

Zu gleicher Zeit möchte ich noch auf eine Beobachtung von Moser[1]) aufmerksam machen, die auch unzweideutig die Existenz der periodischen Erscheinung beweist. Er hat nämlich das gut gereinigte $CCl_4$ mit darin gelöstem Brom 3,5 Monate lang belichtet und eine periodische Schwankung der Bromkonzentration gefunden. Die Resultate sind in der Fig. 1, Kurve 4, wiedergegeben. Weder Moser noch jemand anders hat diese Messung in ihrer Bedeutung als eine Neuerscheinung erkannt. Somit kommen wir zum Schluß, daß diese Versuche mit Chlor und Bromlösungen in Tetrachlorkohlenstoff nur die Existenz der periodischen Erscheinungen unzweideutig bewiesen, aber ebensowenig wie die botanischen Versuche eine Deutung ihres inneren Mechanismus gegeben haben. Gehen wir jetzt zu der dritten Erscheinung des Farbausbleichens über, das von Predvoditeleff und Netschajewa[2]) näher quantitativ, aber rein physikalisch. untersucht worden ist. Schon in meinem Lehrbuch[3]) habe ich auf die Kompliziertheit des Farbausbleichens hingewiesen und besonders den Einfluß des Kollodiums als Medium und Nitroverbindung betont. Und in der Arbeit von Predvoditeleff und Netschajewa tritt dieser Einfluß deutlich zutage, indem nur bei bestimmten Kollodiumkonzentrationen das periodische Schwanken der Geschwindigkeit auftritt. Es wäre erwünscht, daß diese Reaktion gründlich chemisch und photochemisch untersucht und die Periodizitätsschwankung mit der Zeit verfolgt wird. Bei derartigen Systemen dünner Lamellen wäre es auch leichter, die Frage zu prüfen, ob die Periodizität endlich oder unendlich lange andauert. Ebenso wäre es erwünscht, diese Reaktion auch in anderen Medien wie Gelatine, Agar-Agar, Celluloid, Glycerin, Silicium-

[1]) H. Moser, Über Addition von Brom usw. Dissert. Würzburg 1908; siehe auch H. Bauer, Chem.-Ztg. **30**, 192, 1906.

[2]) Predvoditeleff und Netschajewa, l. c.

[3]) Plotnikow, Lehrb. d. allgem. Photochem., S. 208 u. 595. Berlin 1920.

gallerte usw. und den Einfluß verschiedener Katalysatoren wie Thiosinamin, Anethol usw.[1]) auf diese Erscheinung zu studieren. Bis dahin sind alle theoretischen Spekulationen, besonders rein physikalischer Art, ziemlich zwecklos[2]).

Zagreb, Phys.-chem. Inst. d. Kgl. Techn. Hochschule, 25. Mai 1925.

---

[1]) Siehe Fußnote [3]) auf voriger Seite.

[2]) Bei dieser Gelegenheit möchte ich die Herren Autoren Predvoditeleff und Netschajewa darauf aufmerksam machen, daß zwischen den beiden Auffassungen der rein photoelektrischen von Einstein und der Grotthus-van 't Hoffschen über das photochemische Grundgesetz ein wesentlicher Unterschied existiert und auf die entsprechende Literatur über diese Frage hinweisen: Plotnikow, Grundriß der Photochemie, S. 73, Berlin 1923; ZS. f. wiss. Photogr. **21**, 134, 1922; **22**, 110, 1923; Nernst und Noddak, Berl. Akad. Ber. 1923, S. 114; Nernst, Wiener neue freie Presse Nr. 21766, S. 7, 19. April 1925.

# Über den Durchschlag fester Isolatoren.

(Nachtrag.)

Von **N. Semenoff** in Leningrad.

(Eingegangen am 4. Mai 1925.)

Da die in Frage kommenden Zeitschriften in unserer Bibliothek fehlten, war ich nicht imstande, die den Durchschlag betreffende Literatur, insbesondere die Arbeiten von Herrn Prof. Rogowski vor dem Absenden meiner Arbeit[1]) einigermaßen eingehend zu studieren. Nun, wo ich im Besitz der entsprechenden Arbeiten bin, halte ich es für meine Pflicht, das Folgende hinzuzufügen:

1. Die in § 2 gegebene Theorie fällt mit der von Herrn Prof Rogowski[2]) bedeutend früher entwickelten Wärmetheorie des Durchschlags zusammen.

2. Ebenda werden von Herrn Prof. Rogowski Tatsachen angeführt, die die Unhaltbarkeit der Wagnerschen Wärmetheorie für die niedrigen Temperaturen beweisen, wobei als eine der wichtigsten dieser Tatsachen die Ungültigkeit des Gesetzes $V^2 = V_0^2 e^{-bT}$ hervorgehoben wird.

3. Für niedrige Temperaturen und geringe Dicken wird ebenda von Herrn Prof. Rogowski eine kombinierte wärmeelektrische Theorie vorgeschlagen, wobei die Abhängigkeit des Widerstandes von der elektrischen Feldstärke $\varepsilon$ zu $R = R_0 e^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}}$ gesetzt wird.

Die von mir in der Diskussion in § 4 geäußerten Vermutungen sind folglich bedeutend früher und vollständiger von Herrn Prof. Rogowski ausgesprochen und rechnerisch bearbeitet worden.

Leningrad, Zentrales Phys.-Techn. Laboratorium, April 1925.

[1]) ZS. f. Phys. **32**, 273, 1925.
[2]) Arch. f. Elektrot. **13**, 153, 1924.

# Autorenregister.


Bartels, Hans. Zur Verteilung der Übergangswahrscheinlichkeiten in den Alkaliatomen. S. 415.

Bechert, K. s. Catalán.

Bielz, Fritz. Versuche zur direkten Messung der „mittleren freien Weglänge" von ungeladenen Silberatomen in Stickstoff. S. 81.

Blumer, Hans. Strahlungsdiagramme kleiner dielektrischer Kugeln. S. 119.

Bothe, W. und Geiger, H. Über das Wesen des Comptoneffekts; ein experimenteller Beitrag zur Theorie der Strahlung. S. 639.

Brill, A. Berichtigung. S. 244.

Bronstein, M. Zur Theorie des kontinuierlichen Röntgenspektrums. S. 881.

— Bemerkungen zur Quantentheorie des Laue-Effektes. S. 886.

Bucherer, A. H. Einwände gegen die Arbeit von G. Maneff „Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung". S. 406.

— Die Mechanik und das Einsteinsche Invarianzprinzip. S. 894.

Burger, H. C. s. Moll.

— s. Ornstein.

Catalán, M. A. und Bechert, K. Die Struktur des Kobaltspektrums. S. 336.

Császár, E. Die statistische Verteilungsfunktion in der Strahlungs- und Atomwärmetheorie. S. 872.

Dieke, G. H. Bemerkungen über die Intensitäten im Viellinienspektrum des Wasserstoffs. S. 180.

Ebeling, Ingo. Metallreflexion I und II. S. 489.

Epstein, Z. A. Die Abhängigkeit des elektrischen Leitvermögens eines Elements von seiner Stellung im periodischen System der Elemente. S. 620.

Eucken, A. und Fried, F. Erwiderung auf die Bemerkungen des Herrn F. Simon zu unseren Arbeiten „Über die Nullpunktsentropie usw.". S. 150.

Fedoroff, W. S. s. Schaposchnikow.

Fischer, F. s. Reich.

Frenkel, J. Die Bewegung eines freien Elektrons im Felde ebener elektromagnetischer Wellen. S. 27.

— Zur Elektrodynamik punktförmiger Elektronen. S. 518.

Fried, F. s. Eucken.

Geel, W. C. van s. Ornstein.

Geiger, H. s. Bothe.

Ghosh, R. N. On the Electrical Conductivity of Heated Gas. S. 113.

Goldstein, E. Über Gaskathoden und ihre Strahlen im geschichteten Glimmlicht. S. 190.

Goudsmit, S. Über den Grundterm des Neonspektrums. S. 111.

— Über die Komplexstruktur der Spektren. S. 794.

Güntherschulze, A. Über eine Beziehung zwischen der Ablösearbeit der Elektronen und dem elektrochemischen Normalpotential. S. 186.

Gyulai, Z. Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung in NaCl-Kristallen. S. 103.

Heisenberg, W. Zur Quantentheorie der Multiplettstruktur und der anomalen Zeemaneffekte. S. 841.

Henning, F. und Heuse, W. Grundlagen für die Verwirklichung der optischen Temperaturskale. S. 799.

Hertz, G. Über die Diffusion langsamer Elektronen im elektrischen Felde. S. 298.

— Die Resonanzlinien des Neons. S. 933.

Heuse, W. s. Henning.

Hulthén, E. Untersuchung über das Bandenspektrum des Quecksilbers. S. 32.

Hund, F. Die Gestalt mehratomiger polarer Molekeln. II. Molekeln, die aus einem negativen Ion und aus Wasserstoffkernen bestehen. S. 1.

Inge, Lydia, Semenoff, N. u. Walther, Alexander. Über den Durchschlag fester Isolatoren. S. 273.

Joos, Georg. Diamagnetismus und Ionengröße. S. 835.

Katsch, Annemarie. Über eine experimentelle Untersuchungsmethode der Vorgänge in Glühkathodenlampen. S. 287.

Koch, Peter Paul u. Kreiss, Bruno. Über die Massenänderung von Silberhalogeniden bei intensiver Belichtung. S. 384.

Kondratjeff, V. Ionisation von Salzdämpfen. II. S. 535.

Kreiss, Bruno s. Koch.

Kriegesmann, L. Eine experimentelle Bestimmung des Energieverbrauches bei der Ionisation der Luft durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge. S. 542.

Lanczos, Kornel. Über eine zeitlich periodische Welt und eine neue Behandlung des Problems der Ätherstrahlung. S. 56.

— Zum Problem der Ätherstrahlung in einer räumlich geschlossenen Welt. S. 135.

— Zum Wirkungsprinzip der allgemeinen Relativitätstheorie. S. 163.

Lewschin, W. L. Polarisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz der Farbstofflösungen. IV. S. 307.

Mattauch, J. Eine experimentelle Ermittlung des Widerstandsgesetzes kleiner Kugeln in Gasen. S. 439.

Mecke, R. Zum Aufbau der Bandenspektra. S. 823.

Mikola, S. Über die permanente Polarisation der festen Dielektrika. S. 476.

Moll, W. J. H. und Burger, H. C. Ein neues Vakuumthermoelement. S. 575.

Netschajewa, N. s. Predwoditeleff.

Ornstein, L. S. Anwendung der Lichtquanten in der Elektronentheorie der Metalle. S. 673.

— und Burger, H. C. Dispersion nach der Lichtquantentheorie. S. 678.

— — und Geel, W. C. van. Intensitäten der Komponenten im Zeemaneffekt. S. 681.

Oseen, C. W. Über eine mögliche Erklärung der von Ingersoll entdeckten unmagnetischen Nickelschichten. S. 940.

Petrikaln, A. Chemilumineszenz und heteropolare Bindung. S. 569.

Plotnikow, J. Über die periodischen Erscheinungen in der Photochemie. S. 942.

Pokrowski, G. I. Über die Abhängigkeit des Koeffizienten der diffusen Reflexion vom Einfallswinkel des Lichtes. S. 563.

— Über die Depolarisation des Lichtes in optisch-inhomogenen Medien. S. 713.

Polanyi, M. und Schmid, E. Verfestigung und Entfestigung von Sn-Kristallen. S. 684.

Popoff, K. Bemerkungen zu der Arbeit von G. Maneff: Die Gravitation und das Prinzip der Wirkung und Gegenwirkung. S. 403.

Predwoditeleff, A. u. Netschajewa, N. Zur Kinetik photochemischer Prozesse in Farbstoffen. S. 226.

Predwoditelew, A. Zur Theorie des Abklingens der Fluoreszenz. S. 861.

Pulgár, J. Perez del. Die Veränderlichkeit des Sternlichts. S. 730.

Raschevsky, N. v. Über das Verdampfen von Elektronen. S. 746.

Ray, Satyendra. Über den Mechanismus der Quantenbeziehung in der schwarzen Strahlung. S. 473.

Reich, M. und Fischer, F. Über die Stromverdrängung in Leitern mit unrundem Querschnitt. S. 327.

Reichenbächer, Ernst. Welche weltgeometrischen Eigenschaften zeichnen die gequantelten Weltlinien der Elektronen im Wasserstoffatom aus? S. 505.
— Die Kreisbahnen im Wasserstoffatom bei mitbewegtem Kern. S. 907.
Rössiger, M. s. Valentiner.
Rosbaud, P. und Schmid, E. Über Verfestigung von Einkristallen durch Legierung und Kaltreckung. S. 197.
Rump, W. s. Warburg.
Schaposchnikow, K. und Fedoroff, W. S. Formelle Grundlagen der neuen Mechanik. S. 664.
Schmid, E. Über Reißverfestigung und Reißerholung von Zinkkristallen. S. 918.
— s. Polanyi.
— s. Rosbaud.
Schütz, Wilhelm. Die Verwendung von Kalkspatlinsen als lichtstarke Polarisatoren. S. 502.
Schulz, H. Bemerkungen über Komplementärfarben. S. 173.
Sellerio, A. Zu einem Einwand gegen die axialen galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen. S. 742.
Semenoff, N. Über den Durchschlag fester Isolatoren. S. 948.
— s. Inge.
Senftleben, Hermann. Über eine Einwirkung von Strahlung auf Gasgemische. S. 922.
Sexl, Th. Über den Einfluß der Gasbeladung auf den elektrischen Widerstand eines Drahtes. S. 333.
Smekal, Adolf. Zur Quantentheorie der Streuung und Dispersion. S. 241.
Sponer, H. Bemerkungen zum Serienspektrum von Blei und Zinn. S. 19.
Steubing, W. Die kontinuierlichen Spektra der Halogene. S. 159.
Stuart, H. A. Über die Auslöschung der Resonanzfluoreszenz bei Quecksilberdampf. S. 262.
Szilard, Leo. Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen. S. 753.
Tamm, Ig. Zur Quantentheorie des Paramagnetismus. S. 582.
Tomaschek, R. Über die Aberration. S. 397.
Twyman, F. Bemerkung zu einer Abhandlung von K. Butkow: Über die experimentelle Bestimmung der Aberrationen mit Hilfe des Twymanschen Interferometers. S. 840.
Valentiner, S. und Rössiger, M. Zu den Bemerkungen von S. J. Wawilow. S. 239.
Waard, R. H. de. Bemerkungen über die Weisssche Theorie des Ferromagnetismus. S. 789.
Walter, B. Über die Wellenlänge und die Breite der $K$-Absorptionsgrenze des Zinks. S. 409.
Walther, Alexander s. Inge.
Warburg, E. Zur Theorie der chemischen Wirkung in Siemensschen Röhren. S. 252.
— und Rump, W. Über Ozonbildung durch stille Entladung bei kleinen Drucken. S. 245.
Wataghin, G. Über die Quantenbedingungen. S. 556.
Wawilow, S. J. Bemerkungen zur Arbeit von S. Valentiner und M. Rössiger: „Über Ökonomie der Fluoreszenzstrahlung". S. 236.
— Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. V. S. 721.
Weber, Erna. Auswahlprinzip und Nadelstrahlung. S. 370.
Wertheimer, E. Über die kinetische und elektromagnetische Definition der thermodynamischen Temperatur eines Gases. S. 596.